

**Kinetik**  
**der heterogenen Keimbildung**  
**an der Oberfläche und im Volumen**  
**in Lithiumdisilicat-Glaskeramiken**

**Dissertation**

zur Erlangung des Doktorgrades  
der Ingenieurwissenschaften

vorgelegt von

**Susanne Krüger**

aus Königs Wusterhausen

genehmigt von der

Fakultät für Natur- und Materialwissenschaften  
der Technischen Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung

30.08.2016



---

**Vorsitzender der Promotionskommission:** Prof. Dr.-Ing. Karl-Heinz Spitzer

**Hauptberichterstatter:** Prof. Dr.-Ing. Joachim Deubener

**Mitberichterstatter:** Prof. Dr. rer. nat. Reinhard Conradt

---

## Danksagung

Ich danke Herrn Professor Joachim Deubener für die wissenschaftliche Betreuung der hier vorliegenden Arbeit, für die zahlreichen, sehr aufschlussreichen und anregenden Diskussionen sowie für die Hilfestellungen während der gesamten Zeit.

Herrn Professor Reinhard Conradt danke ich für die Übernahme des Koreferats.

Herrn Professor Wolfram Höland danke ich für die Möglichkeit zur Forschung an in der Praxis eingesetzten Gläsern.

Herrn Christian Ritzberger danke ich für das Erschmelzen und die Bereitstellung der Gläser.

Mein Dank gilt ebenso den früheren und gegenwärtigen Kolleginnen und Kollegen des Instituts für Nichtmetallische Werkstoffe, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Ein ganz besonderer Dank geht an meine Familie und Freunde, die mich stets unterstützen und immer ein offenes Ohr für mich haben. Insbesondere gilt dies für meinen lieben Marcel, der mir in der ganzen Zeit so viel Geduld, Verständnis, Liebe und stets einige aufmunternde Worte entgegen gebracht hat.



# Inhaltsverzeichnis

## Zusammenfassung

<b>1. Einleitung und Motivation</b>	<b>1</b>
<b>2. Grundlagen</b>	<b>6</b>
2.1. Theorie der klassischen Keimbildung . . . . .	6
2.2. Keimbildung – ein stochastischer Prozess . . . . .	10
2.3. Die Tammann'schen Kurven . . . . .	13
2.4. Thermoanalytische Methoden . . . . .	14
2.5. Lithiumdisilicat-Glaskeramiken . . . . .	20
<b>3. Arbeitshypothesen</b>	<b>23</b>
<b>4. Experimentelles</b>	<b>30</b>
4.1. Glaspräparation . . . . .	30
4.2. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC) . . . . .	31
4.3. Optische Mikroskopie (OM) . . . . .	35
4.4. Rasterelektronenmikroskopie (REM) . . . . .	35
4.5. Röntgenbeugung (XRD) . . . . .	37
4.6. Viskosimetrie . . . . .	39
4.7. UV/Vis/NIR-Spektroskopie . . . . .	40
<b>5. Ergebnisse</b>	<b>41</b>
5.1. Die stochastische Natur der Keimbildung . . . . .	41
5.2. Die Oberflächenkristallisation des Lithiumdisilicates . . . . .	45
5.2.1. Entwicklung der kristallinen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	45
5.2.2. Einfluss der Heizrate und der Temperatur . . . . .	47
5.2.3. Korrelation des DSC-Signals mit dem Gefüge . . . . .	50
5.3. ZrO <sub>2</sub> -haltige Glaskeramiken . . . . .	54
5.3.1. Entwicklung der kristallinen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur . . . . .	54
5.3.2. Bestimmung der maximalen Keimbildungstemperatur . . . . .	58
5.3.3. Kristallanzahldichten . . . . .	65
5.3.4. Viskosität . . . . .	68
5.3.5. Isotherme Experimente zur Bestimmung der Kristallwach- tumsrate . . . . .	70

---

5.3.6. Lithiummetasilicat-Kristallisation . . . . .	74
5.3.7. Gefüge-Einstellung . . . . .	77
<b>6. Diskussion</b>	<b>89</b>
6.1. Der inhärente Zeitverzug der heterogenen Oberflächenkeimbildung in Lithiumdisilicat . . . . .	89
6.2. Homogene und heterogene Keimbildung in Lithiumdisilicat . . . . .	102
6.3. Der Einfluss von $\text{ZrO}_2$ auf die Kristallisation von Lithiumdisilicat- Glaskeramiken . . . . .	109
<b>7. Schlussbetrachtung</b>	<b>123</b>
<b>8. Ausblick</b>	<b>129</b>
<b>Literaturverzeichnis</b>	<b>130</b>
<b>Abkürzungs- und Symbolverzeichnis</b>	<b>152</b>
<b>A. Herleitung von <math>\tau_i</math></b>	<b>161</b>
<b>B. Herleitung von Gleichung (18)</b>	<b>162</b>
<b>C. Überprüfung der Reproduzierbarkeit der DSC-Messungen</b>	<b>163</b>
<b>D. Lithiumdisilicat</b>	<b>170</b>
<b>E. Untersuchung zu den Ätzbedingungen am Beispiel von Z3</b>	<b>174</b>
<b>F. <math>\text{ZrO}_2</math>-haltige Glaskeramiken</b>	<b>177</b>

---

## Zusammenfassung

In der hier vorliegenden Arbeit wird die heterogene Keimbildungskinetik von stöchiometrischem Lithiumdisilicat an der Oberfläche und von mehrkomponentigen Lithiumdisilicat-Glaskeramiken ( $\text{ZrO}_2$ -haltig) im Volumen mittels der Kombination aus thermoanalytischen und mikroskopischen Methoden untersucht.

Bisher wird die heterogene Keimbildung ausschließlich über eine im Vergleich zur homogenen Keimbildung erniedrigte Arbeit zur Bildung von Keimen mit kritischer Größe im Rahmen der klassischen Keimbildungstheorie beschrieben. Da jedoch Diskrepanzen zwischen den Vorhersagen aus der Theorie und den tatsächlich zu beobachtenden Vorgängen bestehen, muss eine vom klassischen Ansatz abweichende quantitative Beschreibung der heterogenen Keimbildung entwickelt werden.

Sowohl die statistischen als auch die isothermen einstufigen Experimente zeigen im stöchiometrischen Lithiumdisilicat eine deutlich von der homogenen separierte heterogene Keimbildung bei kleineren Unterkühlungen. Die Ergebnisse lassen sich nur auf Grundlage einer von der klassischen Keimbildungstheorie abweichenden Form beschreiben. Darin weist der sich bildende Nanokristall im Vergleich zum Makrokristall einen geringeren Schmelzpunkt und eine kleinere freie Reaktionsenthalpie (treibende Kraft) auf.

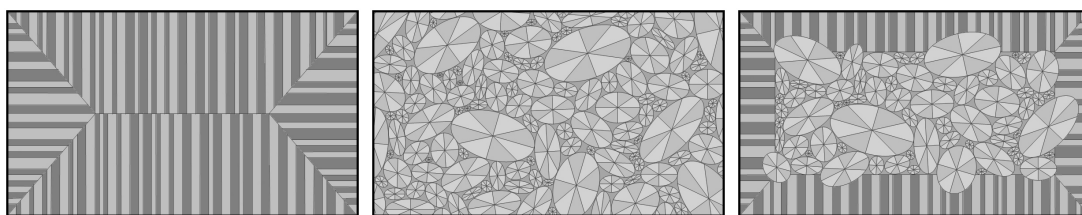
Die Untersuchungen in den Mehrkomponenten-Glaskeramiken weisen die Kristallisation von Lithiumdisilicat als Folgereaktion der Primärkristallisation von Lithiummetasilicat nach. Dabei wirkt  $\text{ZrO}_2$  als Keimbildner für das Metasilicat und beeinflusst daher indirekt die Kristallisation des Disilicates. D. h. über den Zusatz von  $\text{ZrO}_2$  kann die Metasilicat-Kristallisation kontrolliert und damit das Gefüge des Disilicates gezielt eingestellt werden. Die Erhöhung der Keimbildungsrate von Lithiummetasilicat aufgrund der Zugabe von  $\text{ZrO}_2$  ist überwiegend mit der Erniedrigung der Keimbildungsarbeit verbunden, da sich in isoviskosen Systemen Keimbildungsratenmaxima kongruent verhalten.

Die hier entwickelten Methoden und gewonnenen Erkenntnisse zur Kinetik der heterogenen Keimbildung können zur verbesserten Beschreibung der Glasbildungsfähigkeit in unterkühlten Schmelzen (kritische Kühlrate) beitragen, aber auch zur Identifikation geeigneter Keimbildner in technischen Glaskeramiken führen.



# 1. Einleitung und Motivation

Die Kristallisation ist ein Prozess, der beim Aufheizen eines Glases oberhalb der Glasübergangstemperatur  $T_g$  und beim Abkühlen einer Schmelze unterhalb der Schmelztemperatur  $T_s$  (unterkühlte Schmelze) beobachtet wird. Dabei wandelt sich die komplexe molekulare Struktur der Flüssigkeit in eine periodische Kristallstruktur des Festkörpers um [1]. Generell vollzieht sich diese Phasenumwandlung aufgrund der Bildung von Keimen und deren Wachstum zu Kristallen [2]. Die Kristallisation kann dabei durch eine homogene oder eine heterogene Keimbildung herbeigeführt werden. Während die chemischen Zusammensetzungen der Keime und der sich daraus entwickelnden Kristalle im homogenen Fall gleich sind, können sie sich bei der heterogenen Keimbildung voneinander unterscheiden [1, 3]. In Abhängigkeit der lokalen Verteilung der zur Keimbildung führenden wirksamen Stellen können prinzipiell drei typische Kristallisationsgefüge entstehen. Diese sind in Abbildung 1.1 schematisch dargestellt.



**Abbildung 1.1:**

Schematische Darstellung der Querschnitte von Gefügen kristallisierter Gläser verursacht durch links: Oberflächen- („envelope“), Mitte: Volumen- („islands“) und rechts: kombinierte Oberflächen- und Volumenkeimbildung („coast-island“). Die letzteren beiden Darstellungen zeigen zudem eine amorphe Restmatrix, die aufgrund einer nicht stöchiometrischen Zusammensetzung und von Verunreinigungen entstehen kann (nach [4] verändert).

So zeigen manche Systeme ausschließlich eine Oberflächenkristallisation (z. B.  $\text{NaPO}_3$  [5]), die zum sogenannten „envelope“-Gefüge (Abbildung 1.1, links) führt. Dabei dienen zum Beispiel die Oberfläche selbst oder Fehler auf dieser als wirksame Stellen für eine heterogene Keimbildung (HET) [6]. Ein anderes Extrem stellt die alleinige Volumenkristallisation (z. B.  $\text{Co}_{67}\text{B}_{33}$  [7]) in Form des sogenannten „island“-Gefüges dar (Abbildung 1.1, Mitte). Dabei kann eine homogene Keimbildung (HOM) aufgrund von lokalen Fluktuationen in der Dichte der Flüssigkeit stattfinden. Die Mehrheit aller Systeme jedoch zeigt ein Gefüge wie in Abbildung 1.1, rechts. Das „coast-island“-Gefüge kann auch kontrolliert durch die Zugabe von Keimbildnern im Volumen zu einem an der Oberfläche kristallisierenden System (z. B.  $\text{NaPO}_3 + \text{Pt}$  [5]) entstehen und leitet damit zu den glaskeramischen Gefügen über.



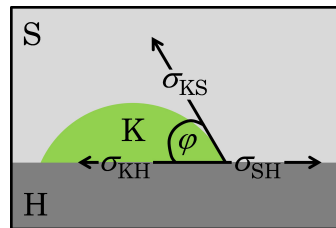
Glaskeramiken sind polykristalline Festkörper mit einer Restglasphase, die über eine kontrollierte Kristallisation eines Glases hergestellt werden [1,3]. Um eine Glaskeramik mit bestimmten Eigenschaften herzustellen, bedarf es einer detaillierten Kenntnis über die Keimbildung und das Kristallwachstum [8]. Seit Stookey [9] die erste auf Lithiumdisilicat<sup>1</sup> basierende Glaskeramik mittels kontrollierter Kristallisation hergestellt hat, wurde die Kinetik der Kristallisation in weiteren glasbildenden Systemen untersucht, um die Mechanismen zu verstehen und gezielt einsetzen zu können. Als Ergebnis der intensiven Forschung können bereits zum gegenwärtigen Zeitpunkt eine Vielzahl an Glaskeramiken unterschiedlichster Zusammensetzungen und Gefüge hergestellt werden. Aufgrund der in vielen Bereichen besseren bis überlegenen Eigenschaften gegenüber anderen Materialien (z. B. Metalle, Polymere, Gläser, Keramiken) werden Glaskeramiken in einem breiten Anwendungsfeld eingesetzt [1,13]. Da für die Herstellung einer Glaskeramik mit Volumenkristallisation eine genügend große und gleichmäßig im Volumen verteilte Kristallanzahldichte gewährleistet sein muss [3,8], stellt die Keimbildung eine Schlüsselfunktion in der kontrollierten Kristallisation dar [14]. Eine hohe Kristallanzahldichte kann erreicht werden, wenn die Keimbildung intensiviert wird. Dabei führt eine lokale Erniedrigung der kinetischen und/oder der thermodynamischen Barriere<sup>2</sup> zur verstärkten Keimbildung. Neben Methoden, wie zum Beispiel die Erniedrigung der Viskosität und die Zugabe von grenzflächenaktiven Substanzen hat sich insbesondere der Einsatz von Keimbildnern etabliert. Keimbildner können zum einen als in der oxidischen Schmelze unlösliche metallische Fremdpartikel und zum anderen als lösliche Oxide eingebracht werden. Die heterogene Keimbildung wird begünstigt, wenn die Struktur, d. h. die Gitterkonstanten der ausgeschiedenen metallischen Fremdpartikel denen der kristallisierenden Phase ähnlich sind [16]. In diesem Fall wachsen die sich entwickelnden Kristalle der neuen Phase epitaktisch auf dem metallischen Keim auf [8]. Auf diese Weise kann die heterogene Keimbildung über die Anzahldichte der Fremdpartikel kontrolliert werden. Durch die Zugabe von löslichen Oxiden kann die Schmelze in zwei verschiedene Flüssigkeiten entmischen, wobei im Volumen verteilte amorphe Tröpfchen in einer Matrix nach dem Abkühlen entstehen und für die Keimbildung beim Wiederaufheizen als wirksame Stellen

<sup>1</sup>In der Glastechnologie ist es üblich, ein Glas und die entsprechende kristalline Phase gleicher Zusammensetzung mit einem Stoffmengenverhältnis  $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{O}=2:1$  als Lithiumdisilicat zu benennen. Abweichend davon wird die kristalline Struktur in der Mineralogie und Silicatchemie als Lithium-Monophyllosilicat bezeichnet [10–13].

<sup>2</sup>Um den metastabilen Zustand des Glases in den stabilen Zustand des Kristalls zu überführen, muss zunächst ein Keim von kritischer Größe gebildet werden. Dabei erhöht sich die freie Energie des Systems bis diese ein Maximum erreicht. Letzteres wird als thermodynamische Barriere bezeichnet und entspricht der aufzubringenden Keimbildungsarbeit [13,15]. Die kritische Größe wird im Abschnitt „Grundlagen“ eingeführt.

zur Verfügung stehen [1]. Dabei können folgende Mechanismen zur heterogenen Keimbildung führen: Beim Aufheizen können zum einen niedrig viskose Tröpfchen kristallisieren, wobei die Matrix simultan oder zu einem späteren Zeitpunkt heterogen an diesen durch Epitaxie kristallisiert. Zum anderen können hochviskose Tröpfchen beim Aufheizen amorph verbleiben und deren Grenzfläche oder chemische Gradienten um diese als wirksame Stellen für die heterogene Keimbildung der Matrix dienen. Da eine Entmischung gezielt eingestellt werden kann, ist es möglich die Keimbildung und damit die Kristallisation zu steuern [14].

Die theoretische Beschreibung der heterogenen Keimbildung erfolgt über die klassische Keimbildungstheorie (CNT) unter Berücksichtigung der Erniedrigung der thermodynamischen Barriere. Das zur Beschreibung herangezogene Modell ist in Abbildung 1.2 schematisch dargestellt.



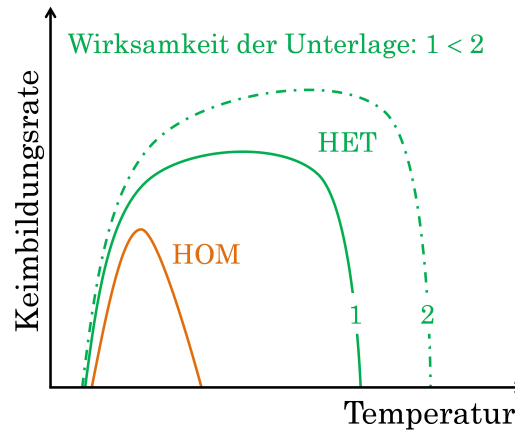
**Abbildung 1.2:**

Kugelkappen-Modell zur Beschreibung der heterogenen Keimbildung in CNT mit S als Schmelze, K als Keim, H als heterogene Unterlage,  $\varphi$  als Kontaktwinkel ( $0^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ$ ) und  $\sigma_{KS}$ ,  $\sigma_{KH}$  und  $\sigma_{SH}$  als Grenzflächenspannungen zwischen den jeweiligen Phasen nach [3, 16, 17].

Darin wird angenommen, dass sich ein Keim (K) in Form einer Kugelkappe auf einer flachen heterogenen festen Unterlage (H) in der übersättigten Schmelze (S) bildet, wobei drei Grenzflächen entstehen. Diese werden durch die Grenzflächenspannungen oder auch spezifischen freien Energien zwischen den jeweiligen Phasen  $\sigma_{KS}$ ,  $\sigma_{KH}$  und  $\sigma_{SH}$  charakterisiert und befinden sich unter dem Kontaktwinkel  $\varphi$  ( $0^\circ \leq \varphi \leq 180^\circ$ ) im Gleichgewicht. Je kleiner  $\varphi$  ist, desto niedriger ist die zur Bildung eines Keims von kritischer Größe notwendige Arbeit und damit die thermodynamische Barriere. D. h.  $\varphi$  bestimmt die Wirksamkeit<sup>3</sup> der heterogenen Unterlage. So führen die Extrema, d. h.  $\varphi = 180^\circ$  und  $\varphi = 0^\circ$  jeweils zu keiner oder zur vollständigen „Benetzung“ von H. Demzufolge findet bei  $\varphi = 180^\circ$  HOM statt, d. h. die heterogene Unterlage ist nicht wirksam für die Keimbildung und es muss die Keimbildungsarbeit für HOM aufgewendet werden. Im Vergleich dazu tendiert die Keimbildungsarbeit bei  $\varphi = 0^\circ$  gegen Null, d. h. die heterogene Unterlage ist für HET höchst wirksam. Bei jedem  $\varphi$  zwischen diesen Extrema ist H

<sup>3</sup>Die Funktion zur Beschreibung der Wirksamkeit von H und die daraus resultierende Erniedrigung der thermodynamischen Barriere werden im Abschnitt „Grundlagen“ eingeführt.

für HET je nach Höhe der Grenzflächenspannungen weniger (für  $90^\circ < \varphi < 180^\circ$ ) oder mehr (für  $0^\circ < \varphi < 90^\circ$ ) wirksam, wobei die heterogene Keimbildungsarbeit bei  $\varphi = 90^\circ$  gerade die Hälfte der homogenen beträgt [3, 16, 17]. Die Auswirkung der Erhöhung der Wirksamkeit von H und damit die Erniedrigung der thermodynamischen Barriere auf die heterogene Keimbildungsratenkurve im Vergleich zur homogenen Keimbildungsratenkurve ist in Abbildung 1.3 schematisch dargestellt.



**Abbildung 1.3:**

Schematische Darstellung des Einflusses der Wirksamkeit einer heterogenen Unterlage auf die Keimbildungsratenkurve nach [18].

Durch die Zugabe eines Keimbildners als heterogene Keimbildungsstelle erhöht sich die Keimbildungsrate im Vergleich zu HOM und verbreitert sich zu höheren Temperaturen. Je wirksamer solche Stellen sind, d. h. je kleiner  $\varphi$ , desto höher ist die Keimbildungsrate [19] (Abbildung 1.3). Dieser Zusammenhang ist z. B. auch für den Vergleich zwischen HOM im Volumen und HET an der Oberfläche eines Glases zu erwarten.

Zwischen den Vorhersagen zur Keimbildung aus der Theorie und den tatsächlichen Ereignissen sind jedoch Diskrepanzen zu beobachten. So kann zum Beispiel die Entstehung eines „coast-island“-Gefüges in Abbildung 1.1, rechts aufgrund der Lage der Keimbildungsratenkurven in Abbildung 1.3 nicht beschrieben werden. Entsprechend Abbildung 1.3 sollte keine Volumenkristallisation zu beobachten sein. Um ein tieferes Verständnis für eine Oberflächen- und Volumenkristallisation im gleichen System zu erlangen, muss eine quantitative Beschreibung der heterogenen Keimbildung entwickelt werden, die vom klassischen Ansatz abweicht. Dabei muss berücksichtigt werden, dass die Kinetik von HET meist in einem sehr kurzen Zeitfenster, d. h. mit sehr hohen Raten stattfindet. Daher müssen geeignete Methoden gefunden werden, um hohe Keimbildungsraten erfassen zu können. Solche

Methoden sollen in dieser Arbeit unter Verwendung eines stöchiometrischen Lithiumdisilicates entwickelt werden, da dieses hinsichtlich der thermodynamischen Eigenschaften und der homogenen Volumenkeimbildung gut charakterisiert ist.

Bei der Entwicklung von neuen Glaskeramiken mit bestimmten Eigenschaften ist die Untersuchung der Kinetik der Kristallisation zum Einstellen eines bestimmten Gefüges unerlässlich. Jedoch müssen oftmals ein großer Bereich der chemischen Zusammensetzung des Grundglases gescannt, verschiedene Keimbildner und jeweils spezifische Wärmebehandlungen getestet werden. Daher ist es zu aufwendig detaillierte Untersuchungen durchzuführen. Es müssen Methoden angewendet werden, die es ermöglichen unter dem Gesichtspunkt der Zeit- und Materialersparnis eine Reihe von Zusammensetzungen hinsichtlich ihrer Keimbildungs- und Kristallwachstumskinetik effizient zu charakterisieren. Zum einen sollen in dieser Arbeit solche Methoden am Beispiel einer Reihe von mehrkomponentigen Lithiumdisilicat-Glaskeramiken ( $\text{ZrO}_2$ -haltig), die im restaurativen Zahnersatz aufgrund ihrer guten Eigenschaften eingesetzt werden [13], getestet werden. Zum anderen soll eine Prozedur entwickelt werden, die eine effiziente Einstellung des Gefüges ermöglicht. Gleichzeitig muss der Einfluss von  $\text{ZrO}_2$  auf die Keimbildungskinetik der in diesem System auftretenden kristallinen Phasen Lithiummeta<sup>4</sup>- und Lithiumdisilicat untersucht werden, da dieser bisher noch nicht aufgeklärt wurde. Ebenso muss geprüft werden, ob die Keimbildung der beiden Phasen gleichzeitig oder nacheinander stattfindet.

Die hier vorliegende Arbeit erweitert folgende bereits veröffentlichte Studien:

1. S. Krüger, J. Deubener, C. Ritzberger, W. Höland, „Nucleation Kinetics of Lithium Metasilicate in  $\text{ZrO}_2$ -Bearing Lithium Disilicate Glasses for Dental Application“, *International Journal of Applied Glass Science* 4 (2013) 9–19.
2. S. Krüger, J. Deubener, „Stochastic nature of the liquid-to-crystal heterogeneous nucleation of supercooled lithium disilicate liquid“, *Journal of Non-Crystalline Solids* 388 (2014) 6–9.
3. S. Krüger, J. Deubener, „Heterogeneous surface nucleation of lithium disilicate glass: An isothermal DSC study“, *Journal of Non-Crystalline Solids* 417–418 (2015) 45–51.
4. S. Krüger, J. Deubener, „Lag time to crystal nucleation of supercooled lithium disilicate melts: A test of the classical nucleation theory“, *Journal of Non-Crystalline Solids* 426 (2015) 1–6.

<sup>4</sup>Beträgt das Stoffmengenverhältnis  $\text{SiO}_2:\text{Li}_2\text{O}=1:1$ , werden das Glas und die entsprechende kristalline Phase gleicher Zusammensetzung in der Glastechnologie Lithiummetasilicat genannt. Abweichend davon wird die kristalline Struktur in der Mineralogie den Inosilicaten zugeordnet und in der Silicatchemie als Lithium-Monopolysilicat bezeichnet [10–13].

## 2. Grundlagen

### 2.1. Theorie der klassischen Keimbildung

Die Grundlage zur Theorie der klassischen Keimbildung (CNT) wurde von Volmer & Weber [20] und Becker & Döring [21] durch die Untersuchung von übersättigten Dämpfen gelegt und von Turnbull & Fischer [22] für kondensierte Systeme weiterentwickelt. Nach CNT lässt sich die Keimbildungsrate  $I$  im Fall der homogenen stationären Keimbildung wie folgt ausdrücken [17, 23, 24]:

$$I = n_v \cdot \frac{kT}{h} \cdot \exp \left[ -\frac{(W^* + \Delta G_D)}{kT} \right]. \quad (1)$$

In Gleichung (1) bedeuten  $n_v$  die Anzahl der Struktureinheiten der kristallisierenden Phase pro Volumen des Glases oder der Schmelze ( $n_v = \rho_{\text{Glas}} N_A / M$  mit  $\rho_{\text{Glas}}$  als Dichte des Glases,  $N_A$  der Avogadro-Zahl und  $M$  als molare Masse der kristallisierenden Phase [25]),  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $T$  die Temperatur,  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum,  $W^*$  die Arbeit zur Bildung eines Keims von kritischer Größe (thermodynamische Barriere) und  $\Delta G_D$  die freie Aktivierungsenergie zum Transport einer strukturellen Einheit durch die Grenzfläche Schmelze/Keim (kinetische Barriere).

Zunächst soll die thermodynamische Barriere der Keimbildung näher betrachtet werden. Diese kann aus der Arbeit zur Bildung eines Keims  $W(n)$ , der  $n$  Teilchen enthält, berechnet werden [26]

$$W(n) = -nV_m \Delta G_v + c_{\text{KB}} n^{2/3} V_m^{2/3} \sigma_{\text{KS}}, \quad (2)$$

wobei  $V_m$  dem molaren Volumen des Kristalls ( $V_m = M / \rho_{\text{Kristall}}$  mit  $\rho_{\text{Kristall}}$  als Dichte des Kristalls),  $\Delta G_v$  der Differenz der freien Energien zwischen Kristall und Schmelze pro Volumen und  $c_{\text{KB}}$  dem Formfaktor in der Keimbildung entsprechen. Da  $\Delta G_v$  bei der Bildung eines Keims frei wird und  $\sigma_{\text{KS}}$  zur Erzeugung einer neuen Oberfläche aufgewendet werden muss, durchläuft  $W(n)$  bei der kritischen Größe des Keims ein Maximum [13]. Daher können  $n^*$  (Anzahl der Teilchen in einem Keim von kritischer Größe) und  $W^*$  mit Hilfe der ersten Ableitung (d. h.  $dW(n)/dn = 0$ ) berechnet werden:

$$n^* = \frac{8c_{\text{KB}}^3 \sigma_{\text{KS}}^3}{27 \Delta G_v^3 V_m}, \quad (3)$$

$$W^* = \frac{4c_{\text{KB}}^3 \sigma_{\text{KS}}^3}{27 \Delta G_{\text{V}}^2}. \quad (4)$$

Unter der Annahme der Bildung von kugelförmigen Keimen beträgt  $c_{\text{KB}} = (36\pi)^{1/3}$  [17]. Die kritische Größe entspricht dann dem doppelten Radius dieses Keims  $r^*$  und berechnet sich zu [3, 13]:

$$r^* = -\frac{2\sigma_{\text{KS}}}{\Delta G_{\text{V}}}. \quad (5)$$

Dabei können Keime, die größer bzw. kleiner sind als  $r^*$  wachsen bzw. zerfallen wieder [13, 16].

Die bei der Umwandlung vom Glas zum Kristall frei werdende Energie pro mol  $\Delta G$ , auch als thermodynamische Triebkraft bezeichnet (mit  $\Delta G = G_{\text{Kristall}} - G_{\text{Glas}}$  als Reaktionsenthalpie der Umwandlung [27] und  $\Delta G_{\text{V}} = \Delta G/V_{\text{m}}$ ), berechnet sich nach [16]

$$\Delta G = \Delta H_{\text{s}} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{s}}}\right) \left[1 - \frac{\xi}{2} \left(1 - \frac{T}{T_{\text{s}}}\right)\right]. \quad (6)$$

In Gleichung (6) steht  $\Delta H_{\text{s}}$  für die Schmelzenthalpie, die sich aus dem Produkt der Schmelztemperatur  $T_{\text{s}}$  und der Schmelzentropie  $\Delta S_{\text{s}}$  ergibt. Der Parameter  $\xi$  stellt die Beziehung zwischen der spezifischen molaren Wärmekapazität  $\Delta c_{\text{p}}$  bei  $T_{\text{s}}$  und  $\Delta S_{\text{s}}$  als  $\xi = \Delta c_{\text{p}}(T_{\text{s}})/\Delta S_{\text{s}}$  dar.

Nachdem die thermodynamischen Parameter für die Berechnung von  $I$  betrachtet wurden, soll im Folgenden auf die kinetische Barriere der Keimbildung eingegangen werden. Diese kann über den Diffusionskoeffizienten  $D_{\text{SK}}$  der diffundierenden Struktureinheiten durch die Grenzfläche zwischen der Schmelze und dem Keim ausgedrückt werden [3, 23, 28, 29]:

$$D_{\text{SK}} = \frac{kTa^2}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{D}}}{kT}\right), \quad (7)$$

wobei  $a$  der atomaren Sprungweite entspricht und mit der durchschnittlichen Größe der Struktureinheiten ( $a = (V_{\text{m}}/N_{\text{A}})^{1/3}$  [30]) abgeschätzt werden kann<sup>5</sup>. Üblicherweise wird  $D_{\text{SK}}$  mittels eines effektiven Diffusionskoeffizienten  $D_{\eta}$ , der über

<sup>5</sup>Unter der Annahme, dass der für die Keimbildung entscheidende Vorgang der Diffusion von Struktureinheiten durch die Grenzfläche Schmelze/Keim als ein eindimensionaler Fall betrachtet werden kann, folgt aus der „Random-Walk-Theorie“ im Zusammenhang mit der Diffusion in Festkörpern, dass sich  $D_{\text{SK}}$  nach  $D_{\text{SK}} = \frac{1}{2} \cdot \frac{kTa^2}{h} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta G_{\text{D}}}{kT}\right)$  berechnet [31, 32]. Wird die Diffusion im Rahmen der „Theorie aktivierter Komplexe“ als ein thermisch aktivierter Prozess betrachtet, bei dem die An- bzw. Ablagerung der Struktureinheiten nicht mit der gleichen Wahrscheinlichkeit auftritt, entfällt der Faktor  $1/2$  [33, 34].

die Stokes-Einstein- oder die Eyring-Gleichung mit der Viskosität  $\eta$  der Schmelze korreliert wird, abgeschätzt ( $D_{\text{sk}} = D_\eta$ ). Dabei wurde die Stokes-Einstein-Gleichung [35] für sich unabhängig voneinander bewegende, kugelförmige Partikel in einer Suspension entwickelt. Es wurde jedoch gezeigt, dass diese Gleichung die Vorgänge in silicatischen Schmelzen nicht gut beschreibt [36–38]. Zur Beschreibung des Zusammenhangs zwischen der Diffusion von Netzbildnern und der Viskosität hat sich die Eyring-Gleichung als geeigneter erwiesen [39–41]:

$$D_\eta = \frac{kT}{\eta} \cdot \frac{1}{\text{CN}} \left( \frac{n' N_A}{V_m} \right)^{1/3}. \quad (8)$$

In Gleichung (8) [42] entsprechen CN der Koordinationszahl des sich bewegenden Teilchens und  $n'$  der Anzahl der Atome in einer Struktureinheit. Eyring nimmt dabei an, dass der Mechanismus zur Aktivierung der Diffusion dem für das viskose Fließen entspricht [43] und daher die sich bewegenden Teilchen in beiden Prozessen die gleichen sind [44]. Nach Eyring's Vorstellung bewegen sich Atome oder Ionen als ein aktivierter Komplex, der aus  $\text{CN} + 1$  Teilchen besteht und dessen Größe durch den Kehrwert der beiden rechten Brüche in Gleichung (8) ausgedrückt wird. Die Schmelze wird hierbei als eine Gitterstruktur im Nahordnungsbereich betrachtet und die sich bewegenden Teilchen können über die Potentialschwelle in eine Lücke, die aufgrund der Verdrängung der nächsten Nachbarn entsteht, springen [45, 46]. Zur Beschreibung von  $\eta$  über einen großen Temperaturbereich wird im Allgemeinen die gut bekannte Vogel–Fulcher–Tammann-Gleichung (VFT) [47–49] verwendet:

$$\lg(\eta) = A + \frac{B}{T - T_0}, \quad (9)$$

wobei  $A$ ,  $B$  und  $T_0$  Konstanten sind, die vom System abhängen. Da die VFT-Gleichung bei der Extrapolation der Viskositätsdaten zu niedrigen Temperaturen fehlerbehaftet ist, haben Mauro et al. auf Grundlage der Temperaturabhängigkeit der Konfigurationsentropie die sogenannte MYEGA-Gleichung entwickelt [50]

$$\lg(\eta) = \lg(\eta_\infty) + [12 - \lg(\eta_\infty)] \cdot \frac{T_g}{T} \cdot \exp \left[ \left( \frac{F}{12 - \lg(\eta_\infty)} - 1 \right) \left( \frac{T_g}{T} - 1 \right) \right], \quad (10)$$

worin  $\lg(\eta_\infty) \approx -3$  [51] gesetzt werden kann,  $F$  und  $T_g$  jeweils die Fragilität eines Glases und die Glasübergangstemperatur wiedergeben und somit Fit-Parameter darstellen.

Da sich in realen unterkühlten Systemen ( $T < T_s$ ) aufgrund von Fluktuationen nicht augenblicklich ein Gleichgewicht der Größenverteilung von Keimen einstellt, wird die Keimbildung zunächst durch einen nicht-stationären oder auch transienten Charakter geprägt [52] und kann mittels einer experimentellen Induktionszeit  $t_{\text{ind}}$

$$t_{\text{ind}} = \tau_1 + \tau_{\text{ns}} + \tau_{\text{W}} \quad (11)$$

quantifiziert werden [30]. In Gleichung (11) bedeuten  $\tau_1$ ,  $\tau_{\text{ns}}$  und  $\tau_{\text{W}}$  jeweils die Zeit zur Bildung des ersten Keims, die Zeit bis zum Einstellen der stationären Keimbildung und die Zeit, die notwendig ist, um die gebildeten Keime zu Kristallen von mittels optischer Mikroskopie (OM) sichtbarer Größe zu entwickeln. Der dem System eigene inhärente Zeitverzug zur Keimbildung  $\tau_i$ , der sich aus  $\tau_1$  und  $\tau_{\text{ns}}$  zusammensetzt, kann in der folgenden Form dargestellt werden:

$$\tau_i = Q \cdot \frac{kTV_m^2\sigma_{\text{KS}}}{a^2D_{\text{KS}}\Delta G^2}. \quad (12)$$

In Gleichung (12) entspricht  $Q$  einem numerischen Faktor (mit  $Q = 4/\pi$  [53] und  $Q = 16/\pi^2$  [54]). Eine gute Übersicht zu den von unterschiedlichen Autoren abgeleiteten Faktoren gibt Kelton [55]. Die Herleitung von Gleichung (12) mit  $Q = 16/\pi^2$  nach Kashchiev ist im Anhang A ausführlich dargestellt.

Aufgrund von Inhomogenitäten, Fremdpartikeln (Verunreinigungen), Keimbildnern, fehlerbehafteten Oberflächen (z. B. Risse, scharfe Kanten) und Phasengrenzen (Schmelze/Atmosphäre, Schmelze/Festkörper) zeigen viele Systeme eher eine heterogene als eine homogene Keimbildung [6, 15, 56–58]. Ursache für den intensivierenden Effekt einer Heterogenität in der Keimbildung ist eine kleine Grenzflächenspannung zwischen letzterer und dem Keim und kann über  $\varphi$  in der Beschreibung der Keimbildungskinetik berücksichtigt werden [1], wie im Abschnitt „Einleitung und Motivation“ bereits erwähnt wurde. So wird  $W^*$  für jedes  $\varphi < 180^\circ$  reduziert und HET findet gegenüber HOM bevorzugt statt, da  $W_{\text{HET}}^* = W_{\text{HOM}}^* \cdot \Phi_{W^*}$  mit  $W_{\text{HOM}}^* = W^*$  aus Gleichung (4) und

$$\Phi_{W^*} = \frac{1}{4}(2 + \cos \varphi)(1 - \cos \varphi)^2. \quad (13)$$

Dabei ist  $\Phi_{W^*}$  mit  $0 \leq \Phi_{W^*} \leq 1$  ein Maß für die Wirksamkeit der heterogenen Unterlage und wird durch  $\varphi$  bestimmt. Die Reduzierung von  $W^*$  durch HET hat auch eine Verkürzung von  $\tau_i$  zur Folge. Dabei entspricht  $\tau_{i,\text{HET}} = \tau_{i,\text{HOM}} \cdot \Phi_{\tau_i}$  mit  $\tau_{i,\text{HOM}} = \tau_i$  aus Gleichung (12) und



$$\Phi_{\tau_i} = \frac{1}{2}(2 - \cos \varphi - \cos^2 \varphi). \quad (14)$$

Um die heterogene Keimbildungsrate zu berechnen, wird in CNT zusätzlich zur Substitution von  $W^*$  durch  $W_{\text{HET}}^*$  in Gleichung (1) das  $n_v$  durch  $n_o = n_v^{2/3}$  (mit  $n_o$  als Anzahl der Struktureinheiten der Schmelze im Kontakt mit der heterogenen Unterlage pro Fläche) ersetzt [6, 59]. Sind jedoch nur bestimmte Stellen auf dieser Fläche für die Keimbildung wirksam, reduziert sich  $n_o$  um den Faktor  $\phi$  zu  $n'_o = \phi n_o$  mit  $\phi \ll 1$  [60, 61].

An dieser Stelle soll erwähnt sein, dass die Vorhersage der Keimbildungsrate durch CNT für unterschiedliche Systeme getestet wurde und sich gravierende Unterschiede zwischen Theorie und Experiment gezeigt haben [25, 62–66]. Die Ursachen für diese Diskrepanzen sind im Wert von  $\sigma_{\text{KS}}$  (Temperatur- und Größenabhängigkeit), in den verglichen mit dem Makrokristall anderen thermodynamischen Eigenschaften eines Keims von kritischer Größe (Nanokristall) aufgrund der Größe, der geringeren Ordnung oder einer anderen Zusammensetzung (z. B. als metastabile Phase) des Nanokristalls, in den sich während der Kristallisation aufbauenden elastischen Spannungen zwischen Schmelze und Kristall [15, 67] und in der Differenz zwischen  $D_{\text{SK}}$  und  $D_\eta$  bei  $T < T_g$  [29] zu suchen.

## 2.2. Keimbildung – ein stochastischer Prozess

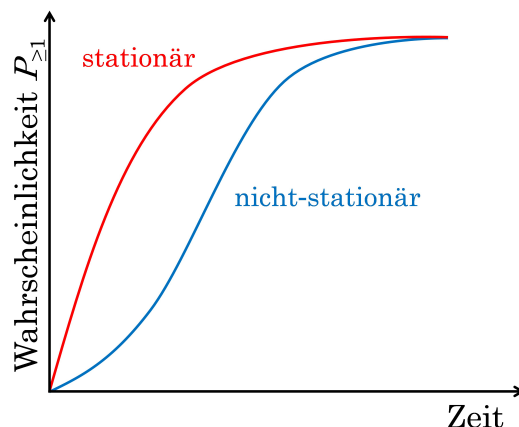
Neben CNT kann die Kinetik der Keimbildung auch über einen Wahrscheinlichkeitsansatz beschrieben werden. Demzufolge unterliegen sowohl die Anzahl der in einem bestimmten Zeitintervall entstandenen Keime als auch die Zeit bis zur Bildung des ersten Keims einem zufälligen Prozess. Unter der Annahme, dass die Keimbildungsereignisse zusätzlich unabhängig voneinander stattfinden, unterliegen diese einer Poisson-Verteilung [68–70]:

$$P_j = \frac{\psi^j \cdot \exp(-\psi)}{j!}, \quad (15)$$

mit  $P_j$  und  $\psi$  jeweils als Wahrscheinlichkeit des Eintretens von  $j$  Ereignissen und der durchschnittlichen Anzahl der Ereignisse im betrachteten Zeitintervall. Mit Hilfe der Kombination von Gleichung (15) und CNT, d. h.  $\psi = I t$ , ergibt die Poisson-Verteilung für die Bildung von mindestens einem Keim in der Zeit  $t$  im Fall der stationären Keimbildung:

$$P_{\geq 1} = 1 - \exp(-I t). \quad (16)$$

Toshev et al. [68] haben Experimente durchgeführt, in denen Quecksilber elektrolytisch auf aus Platin bestehenden Einkristallelektroden abgeschieden wurde. In den zeitabhängigen Wahrscheinlichkeitsverteilungen haben Toshev et al. einen deutlich nicht-stationären Charakter der Keimbildung festgestellt. Zur Veranschaulichung sind sowohl der stationäre als auch der nicht-stationäre Fall der Keimbildung in Abbildung 2.1 dargestellt.



**Abbildung 2.1:**

Wahrscheinlichkeitsverteilung zur Bildung von mindestens einem Keim im stationären und nicht-stationären Fall nach [68].

Die stochastische Natur der Keimbildung, d. h. die Wahrscheinlichkeitsverteilung von Zeiten bis zur Bildung des ersten (die Ableitungen der Kurven in Abbildung 2.1) oder mindestens eines Keims (Abbildung 2.1), wurde in metallischen Schmelzen (Niob und Zirkon [71], Aluminium [72], Gold und Kupfer [73, 74] und Zinn [75–77]), in purem, mit Silber oder organischen Lösungsmitteln versetztem Wasser [78–82] und in Gashydraten [83, 84] bereits eingehend untersucht. In allen Experimenten wurde eine einzelne Probe in mehreren Zyklen (bis zu 1000) wiederholt unter  $T_s$  abgekühlt, dabei kristallisiert, wieder aufgeschmolzen und die Zeit oder die Unterkühlung ( $\Delta T = T_s - T$ ) zum Zeitpunkt des Kristallisationsbeginns erfasst. Dabei wird angenommen, dass das Zeitmittel dem Ensemblemittel entspricht [85]. D. h. im Mittel erzielen die wiederholte Unterkühlung einer einzelnen Probe das gleiche Ergebnis wie die Unterkühlung gleich vieler (gleicher) Proben [86]. Im Folgenden soll auf die oben erwähnten Untersuchungen der nicht-metallischen Proben (z. B. pures Wasser) eingegangen werden. Zur Ermittlung der statistischen Verteilung von Zeiten und Unterkühlungen wurde ein Gerät entwickelt, das eine in einer Zelle befindliche wässrige Probe wiederholt mittels einer automatischen „Feed-Back“-Kontrolle unterkühlt und wieder aufheizt. Die-

ser „automated lag-time apparatus“ (ALTA) heizt die Probe automatisch wieder auf, wenn eine Kristallisation (Gefrieren des Wassers), die über die Änderung der Transmission der Probe registriert wird, eintritt [78, 79]. In der ersten Konfiguration von ALTA wird die Probe auf ein festgelegtes  $\Delta T$  unterkühlt und die Zeit bis zum Eintreten der Kristallisation detektiert (isotherm). Da die Wachstumsrate der Kristalle bei solchen Temperaturen sehr hoch ist, entspricht diese Zeit  $\tau_i$ . Aus der Anzahl der Läufe, die zum Zeitpunkt  $t$  nicht gekeimt sind  $N(t)$  und der Gesamtanzahl der Läufe in einem Versuch  $N_0$  wird zu jedem Zeitpunkt der Anteil an Schmelze  $N(t)/N_0$  berechnet. Barlow & Haymet und Heneghan et al. [78, 79] haben festgestellt, dass die Bildung des ersten Keims einer Umwandlung 1. Ordnung folgt:

$$N(t)/N_0 = \exp(-\kappa t), \quad (17)$$

mit  $\kappa$  als konstante Rate für die Umwandlung. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass auf der linken Seite in Gleichung (17) eine relative Häufigkeit steht, die aufgrund der großen Anzahl an Läufen (Zyklen) mit  $1 - P_{\geq 1}$  aus Gleichung (16) gleichgesetzt werden kann [87]. Demzufolge gilt  $\kappa = I$  und  $I = 1/\tau_i$  im stationären Fall [68–70]. Da Gleichung (17)  $\kappa$  zum Ausgleich der Einheiten als Frequenz verlangt, muss  $I$  ebenfalls als Frequenz eingesetzt werden. Entsprechend der Art der Keimbildung muss  $I$  daher mit dem Volumen oder der Oberfläche in Gleichung (1) multipliziert werden. Später wurde ALTA weiter entwickelt, sodass auch die statistische Verteilung von Unterkühlungen  $N(\Delta T)/N_0$  (mit  $N(\Delta T)$  als die Anzahl der Läufe, die bei  $\Delta T$  noch nicht gekeimt sind) ermittelt werden konnte, wobei ALTA kontinuierlich mit einer konstanten Kühlrate unterkühlt und die Temperatur der Kristallisation erfasst (isochron) [80, 81]. Um  $\tau_i$  aus dieser Verteilung ermitteln zu können, muss die Kurve  $N(\Delta T)/N_0 - \Delta T$  unter Verwendung der Gleichungen (1), (4), (6)–(8) und (17) entfaltet werden. Mittels eines vereinfachten Ansatzes zur Beschreibung von  $\Delta G$  (d. h.  $\xi = 0$  [16]) folgt

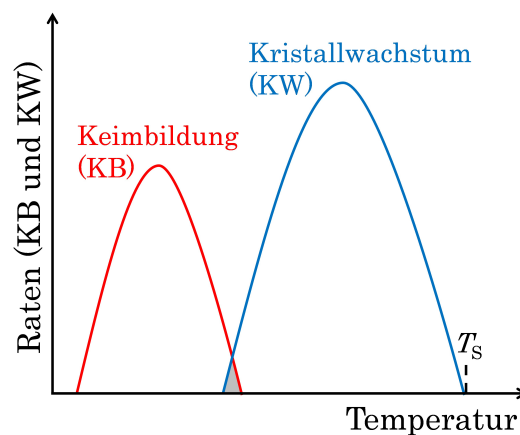
$$\ln \left[ \frac{\eta}{\delta} \cdot \ln \left( \frac{N_0}{N(\Delta T)} \right) \right] = \ln(C_1) - \frac{C_2}{T\Delta T^2}, \quad (18)$$

worin  $C_1$  und  $C_2$  Konstanten darstellen und  $\delta$  ( $\cong t$  in Gleichung (17)) über den Quotienten  $\Delta T/q$  (mit  $q$  als Kühlrate) ausgedrückt werden kann. Die Herleitung von Gleichung (18) ist im Anhang B ausführlich dargelegt. Mit Hilfe dieser Gleichung lässt sich nun für jedes  $\Delta T$  ein  $I$  berechnen und damit eine von  $\Delta T$  abhängige Kurve für  $\tau_i$  generieren. Heneghan et al. haben über einen Vergleich des

isothermen (konstante Unterkühlung) und isochronen (konstante Kühlrate) Betriebsmodus' von ALTA gezeigt, dass die Bestimmung von  $\tau_i$  für wässrige Proben gute Übereinstimmungen in den Ergebnissen zwischen beiden Modi liefern [80,81]. Mittels solcher Experimente kann außerdem der Einfluss von Störungen [88] und Zusätzen, insbesondere die Effektivität von Keimbildnern auf die Keimbildung des zu untersuchenden Materials erfasst werden [79,81,82].

## 2.3. Die Tammann'schen Kurven

Neben der oben beschriebenen Keimbildung wird die Kristallisation eines Glases zusätzlich durch einen zweiten Prozess, das Kristallwachstum, bestimmt. Die temperaturabhängigen Raten beider Prozesse hat Tammann 1933 [2] in einem Diagramm zu den gut bekannten Tammann'schen Kurven zusammengefasst.



**Abbildung 2.2:**

Klassische Darstellung der Tammann'schen Kurven: Raten von Keimbildung (KB) und Kristallwachstum (KW) in Abhängigkeit der Temperatur nach [2].

Die Raten beider Prozesse in Abbildung 2.2 zeigen jeweils vom System abhängige ausgeprägte Maxima, wobei die Keimbildung (KB) im Vergleich zum Kristallwachstum (KW) bei größeren Unterkühlungen stattfindet. Der Abstand zwischen den Maxima bestimmt die Größe des Überlappungsbereichs beider Kurven (grau). Da im Überlappungsbereich die Kristallisation stattfindet, sollte dieser mit möglichst hohen Kühlraten durchfahren werden, wenn aus der Schmelze ein Glas entstehen soll. Im Gegensatz dazu ist die Kristallisation erwünscht, wenn eine Glaskeramik hergestellt werden soll. Entsprechend Abbildung 1.3 im Kapitel „Einleitung und Motivation“ verschiebt sich die Keimbildungsratenkurve mit zunehmender Wirksamkeit der Heterogenität zu höheren Temperaturen. Dadurch wird der Über-

lappungsbereich zwischen den Raten der Keimbildung und des Kristallwachstums vergrößert und die Kristallisation des Ausgangsglases wird vereinfacht.

## 2.4. Thermoanalytische Methoden

Zur Bestimmung der Keimbildungskinetik wird, im Fall eines kleinen Überlappungsbereiches zwischen KB und KW, üblicherweise die von Tammann [89] vorgeschlagene Zwei-Stufen-Methode angewendet. In dieser Methode wird eine Probe zunächst bei unterschiedlichen Keimbildungstemperaturen  $T_{\text{KB}}$  für verschiedene Zeiten gekeimt. Anschließend werden die Keime oder auch Nanokristalle bei einer für alle Proben gleichen Kristallwachstumstemperatur  $T_{\text{KW}}$  zu mittels OM sichtbarer Größe entwickelt und gezählt. Mit Hilfe der sich daraus ergebenden zeitabhängigen Kurven der Kristallanzahldichte  $N_v$  (d. h. Anzahl pro Volumen) kann aus der Steigung für jede  $T_{\text{KB}}$  ein  $I$  ermittelt werden. Da diese Methode jedoch sehr zeitaufwendig ist [90], wurden in den vergangenen Jahrzehnten thermoanalytische Methoden unter Verwendung der Differenzthermoanalyse (DTA – „differential thermal analysis“) und der dynamischen Differenzkalorimetrie (DSC – „differential scanning calorimetry“) entwickelt, um die Kristallisationskinetik zu untersuchen. Im Folgenden sollen einige dieser Methoden eingehender betrachtet werden.

Die theoretische Grundlage zur Bestimmung der Kristallisationskinetik (d. h. die Rate der Umwandlung vom Glas zum Kristall) bildet in solchen Methoden die Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogoroff(JMAK)-Theorie [91–95], die den umgewandelten kristallinen Anteil  $\alpha$  in Abhängigkeit von der Zeit beschreibt und in der heute üblichen Form [17, 26]

$$\alpha(t) = 1 - \exp(-K_{\text{eff}} t^x) \approx 1 - \exp(-c_{\text{KW}} I U^{x-1} x^{-1} t^x) \quad (19)$$

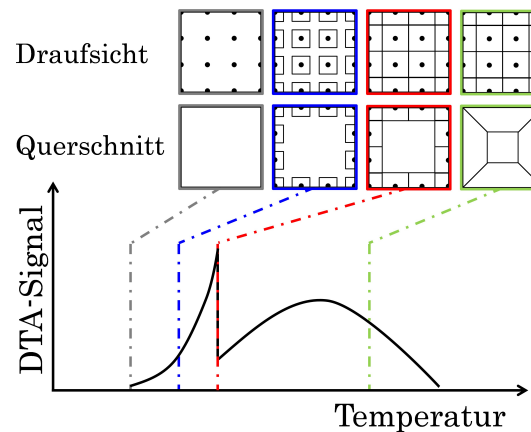
dargestellt werden kann. In dieser Gleichung bedeuten  $K_{\text{eff}}$  die effektive Reaktionsrate,  $x$  der Avrami-Koeffizient,  $c_{\text{KW}}$  der die Geometrie der Kristalle widerspiegelnde Formfaktor und  $U$  die stationäre Kristallwachstumsrate. Dabei hängt  $K_{\text{eff}}$  von  $I$  und  $U$  ab, wobei die Temperaturabhängigkeit in einem engen Temperaturintervall mittels eines Arrhenius-Ansatzes bestimmt werden kann [96]. In Gleichung (19) stellt  $c_{\text{KW}}$  eine die Einheiten ausgleichende Größe dar und ist daher in  $\text{m}^{4-x}$  anzugeben. Da die Kristallisationsrate (d. h.  $d\alpha/dt$ ) proportional zum DTA- oder DSC-Signal ist [97], können beide Messmethoden zur Bestimmung der kinetischen Parameter der Umwandlung eingesetzt werden. Dabei muss die Analyse unter isothermen Bedingungen im Überlappungsgebiet durchgeführt werden,

die Keimbildung muss zufällig erfolgen und  $I$  sowie  $U$  müssen unabhängig von der Zeit (d. h. stationär) sein [92–95]. Obwohl die JMAK-Gleichung ausschließlich für isotherme Bedingungen anzuwenden ist, wurden Modifikationen der Gleichung entwickelt, um insbesondere  $K_{\text{eff}}$  auch unter isochronen Bedingungen ermitteln zu können (z. B. die Methode nach Kissinger [98]). Die JMAK-Theorie wurde sowohl für isotherme [99–103] als auch für isochrone [96, 104–107] Bedingungen angewendet und auf ihre Gültigkeit getestet, aber auch bewertet und aufgrund der der Realität oftmals nicht genügenden Annahmen kritisiert und entsprechend modifiziert [108–114]. Dabei wurden insbesondere die Annahmen für isochrone Bedingungen kritisiert [97, 115–119]. Um die JMAK-Theorie anwenden zu können, muss aufgrund der Grundaussage in der Kritik eine detaillierte Kenntnis über die Mechanismen in der Keimbildung und im Kristallwachstum vorhanden sein. Ändern sich diese Mechanismen während der fortschreitenden Kristallisation (z. B. aufgrund der Veränderung der Ausgangszusammensetzung der Nanokristalle [102]), resultiert dies in einer Änderung der zur Bestimmung von  $x$  verwendeten typischen Auftragung von  $\ln[-\ln(1 - \alpha(t))]-\ln(t)$ . D. h. die Kurven zeigen nicht mehr länger ein lineares Verhalten. Folglich müssen in einem solchen Fall verschiedene Bereiche dieser Kurven und damit jeder Bereich der Umwandlung für sich betrachtet werden. Ein kontinuierlicher Ansatz, d. h. die Ableitung der eben erwähnten Auftragungen,

$$x(\alpha) = \frac{d \ln[-\ln(1 - \alpha(t))]}{d \ln(t)}, \quad (20)$$

führt zum temporären Avrami-Koeffizienten  $x(\alpha)$ . Dieser zeigt in Abhängigkeit von  $\alpha$  Änderungen, wenn sich z. B. die Keimbildungsrate [120] oder der Kristallwachstumsmechanismus [121] ändern. An dieser Stelle sei erwähnt, dass die Probleme, die aufgrund fehlerbehafteter Annahmen bei der Bestimmung der Kristallisationskinetik mittels der JMAK-Theorie auftreten, durch eine numerische Lösung vermieden werden können. Da darin Kristallisationsmechanismen sowohl an der Oberfläche (O) als auch im Volumen (V), eine nicht-stationäre Keimbildung sowie Größe und Form der Partikel berücksichtigt werden, erzielt diese Lösung Parameter mit höherer Genauigkeit für die Analyse von DTA- und DSC-Signalen [122, 123].

Um die Kinetik einer von der Oberfläche ausgehenden Kristallisation mittels isochroner DTA-Experimente zu beschreiben und daraus die Dichte der Oberflächenkeime eines Kornes und die Kristallwachstumsrate abzuleiten, hat Müller [124] ein Modell entwickelt, das den Einfluss der Korngröße berücksichtigt. Dieses wurde mittels der Untersuchung von Cordierit-Glaspulvern verifiziert.



**Abbildung 2.3:**

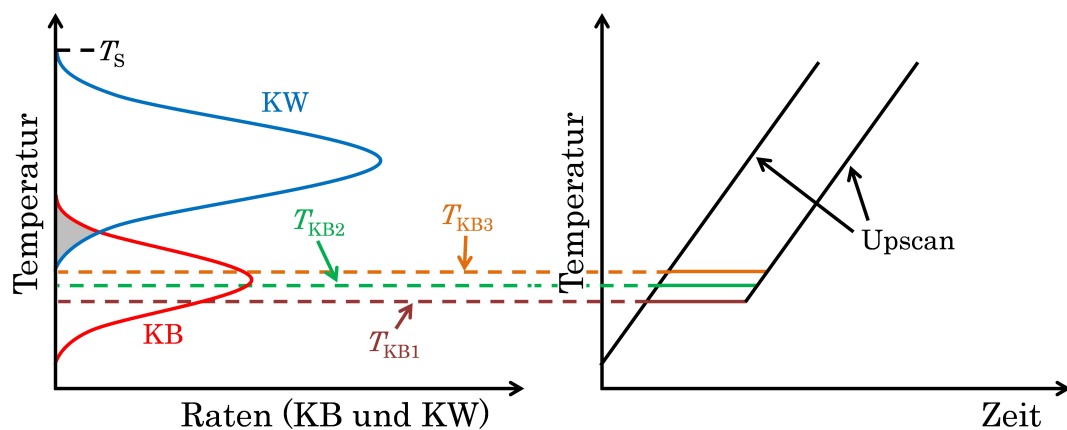
Schematische Darstellung eines DTA-Signals in Abhängigkeit von der Temperatur mit den entsprechend der Position im Signal zugehörigen schematischen Oberflächen- (Draufsicht) und Gefügebildern (Querschnitt) nach [124].

Abbildung 2.3 zeigt die schematische Darstellung eines DTA-Signals in Abhängigkeit von der Temperatur resultierend aus der Kristallisation eines Cordierit-Glaspulvers. Müller nimmt in seinem Modell an, dass die Oberflächenkeimbildung mit sehr hohen Raten stattfindet. Daher sind alle für die Keimbildung wirksamen Stellen auf der Oberfläche (schwarze Punkte in der Draufsicht, grau) bereits zu Beginn des Signals vollständig belegt, aber noch nicht gewachsen (Querschnitt, grau). Aufgrund der Temperaturerhöhung beginnen die Keime mit dem Wachstum sowohl an der Oberfläche (Quadrate in der Draufsicht, blau) als auch ins Volumen (Querschnitt, blau). Dadurch nimmt das DTA-Signal zu bis die Kristalle sowohl an der Oberfläche (Draufsicht, rot) als auch im Volumen (Querschnitt, rot) aneinanderstoßen (kollidieren) und sich ein Maximum im DTA-Signal zeigt. Dieses Maximum entsteht, da sich zunächst die Grenzfläche zwischen Glas und Kristall kontinuierlich vergrößert und ab dem Zeitpunkt der Kollision schlagartig verkleinert. Das darauf folgende breite Restsignal spiegelt das Wachstum der Kristalle in das Volumen wider (Querschnitt, grün). Müller hat mit dieser Studie gezeigt, dass es möglich ist, solche topokinetischen Wechsel (Änderungen in der Kristallwachstumsrichtung) mittels thermoanalytischer Methoden sichtbar zu machen.

Neben der JMAK-Theorie zur Bestimmung der Kristallisationskinetik in ihrer Gesamtheit, gibt es andere thermoanalytische Methoden zur Ermittlung von temperaturabhängigen Kurven, die der Keimbildungs- und der Kristallwachstumsratenkurve ähnlich sind. Diese Methoden können auch zur Ermittlung absoluter Größen der Keimbildung und des Kristallwachstums verwendet werden, insbesondere die Temperatur bei der maximalen Keimbildungsrate  $T_{\max}$ , die Anzahl an eingefro-

renen Kristallen,  $I$  und  $U$  [125–135]. Zwei dieser Methoden sollen im Folgenden eingehender betrachtet werden.

Um  $T_{\max}$  zu ermitteln, haben Marotta et al. [125, 126] ein stöchiometrisches Lithiumdisilicat-Glas mittels DTA bei unterschiedlichen  $T_{\text{KB}}$  im Keimbildungsgebiet (Abbildung 2.4, links) gleich lang getempert. Diese vorgekeimten Proben wurden anschließend über die vollständige Kristallisation des Glases hinweg aufgeheizt (Abbildung 2.4, rechts).

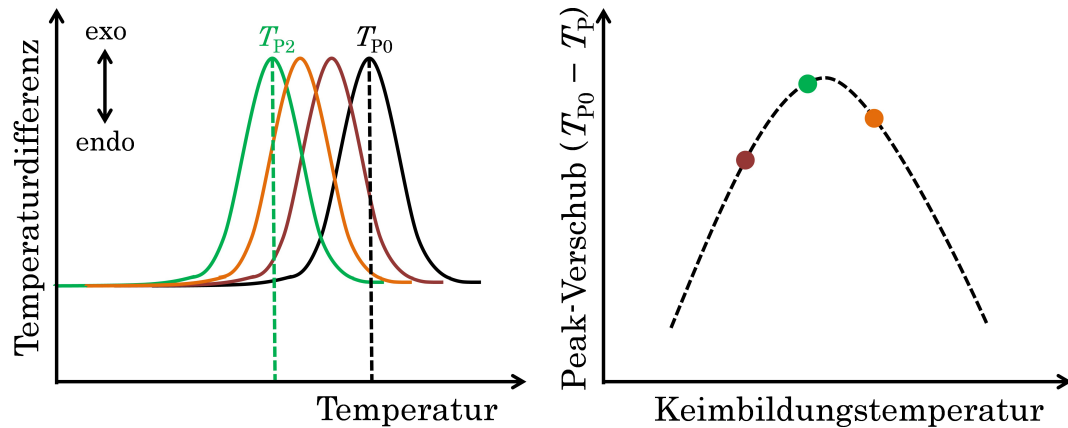


**Abbildung 2.4:**

Vorgehensweise zur Bestimmung von  $T_{\max}$  nach [125, 126]; links: Tammann'sche Kurven nach [2], rechts: Temperaturprogramm mit Halte Temperaturen im Keimbildungsgebiet und anschließendem Upscan.

Die Grundidee dieser Methode besteht darin, dass sich die Verschiebung der Kristallisationspeaks der vorgekeimten Proben (farbige Kurven in Abbildung 2.5, links) im Vergleich zum Kristallisationspeak einer ungekeimten Probe (schwarze Kurve in Abbildung 2.5, links) proportional zur Anzahl der bereits vorhandenen Keime verhält. Sobald die bereits vorhandenen Nanokristalle den Temperaturbereich des Kristallwachstums bei  $T > T_{\text{KB}}$  erreichen, wächst im Vergleich zum Upscan augenblicklich eine große Anzahl an Keimen und entwickelt dabei eine dementsprechend genügend große Temperatur- (DTA) oder Wärmedifferenz (DSC), sodass der Kristallisationspeak früher detektiert werden kann.



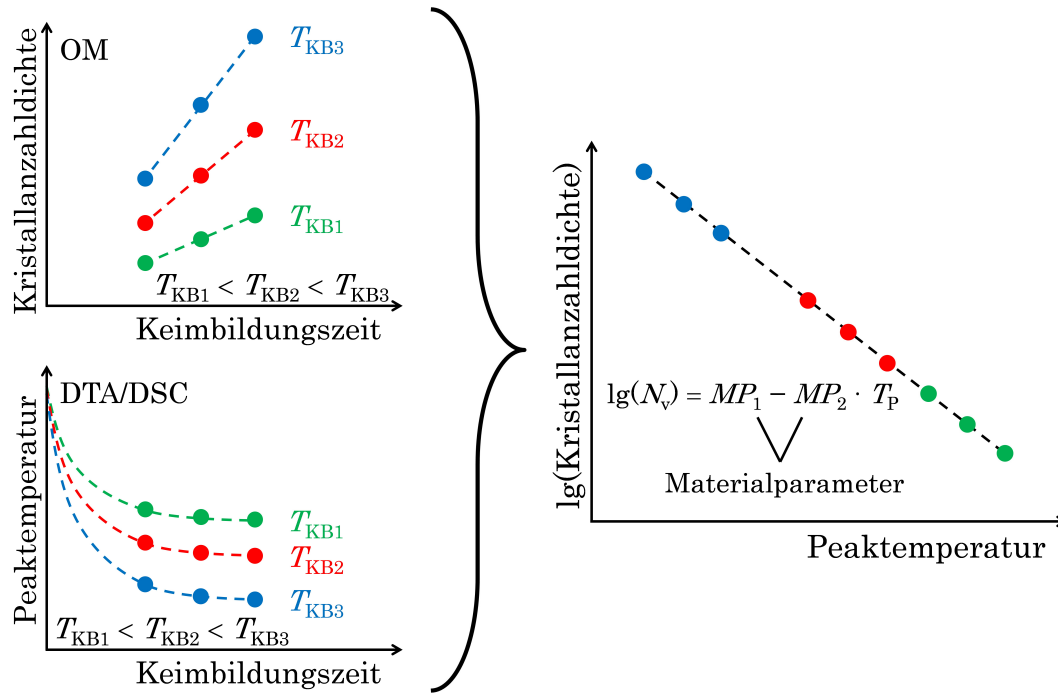


**Abbildung 2.5:**

Bestimmung von  $T_{\max}$  nach [125,126]; links: Lage der Kristallisationspeaks nach dem Upscan und nach vorheriger KB, rechts: Peak-Verschiebung in Abhängigkeit von  $T_{KB}$  – Verlauf ähnelt einer Keimbildungsratenkurve.

Demzufolge gilt:  $N_V \sim (T_{P0} - T_P)$ , mit den Peaktemperaturen des Kristallisationssignals  $T_{P0}$  der ungekeimten und  $T_P$  der vorgekeimten Probe. Der Vorteil dieser Methode besteht neben der Zeit- und Materialersparnis darin, dass die Auftragung der Peakverschiebung  $T_{P0} - T_P$  über die Keimbildungstemperatur eine der Keimbildungsratenkurve ähnliche Kurve und  $T_{\max}$  ergibt (Abbildung 2.5, rechts). Die Marotta-Methode gibt keine quantitativen Informationen bezüglich  $I$  und kann nicht für Systeme, deren Überlappungsbereich groß ist, eingesetzt werden.

Später wurde die Grundidee der Marotta-Methode von Wakasugi et al. [133,134] aufgegriffen. In dieser Methode wurden für ein Lithiumdisilicat-Glas  $N_V$  aus der traditionellen Zwei-Stufen-Methode (OM, Abbildung 2.6, links oben) mit  $T_P$  aus der Thermoanalyse (DTA oder DSC, Abbildung 2.6, links unten) kombiniert.



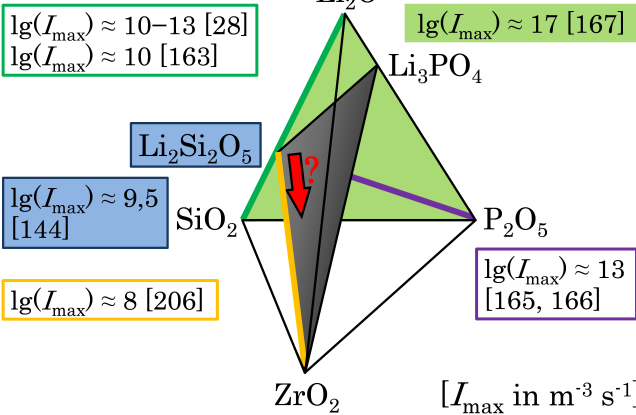
**Abbildung 2.6:**

Wakasugi-Methode [133, 134] zur quantitativen Ermittlung der Keimbildungsratenkurve; links:  $N_v$  aus optischer Mikroskopie (oben) und  $T_p$  aus DTA/DSC (unten) bei jeweils verschiedenen  $T_{KB}$ , rechts: Kombination aus OM und DTA/DSC mit den vom Material abhängenden Parametern  $MP_1$  und  $MP_2$  als jeweils der Achsenabschnitt und die Steigung der linearen Funktion.

Dabei ist zu beachten, dass in beiden Messmethoden die gleichen Keimbildungszeiten  $t_{KB}$  eingehalten werden. Während  $N_v$  einen linearen Zusammenhang mit  $t_{KB}$  zeigt (Abbildung 2.6, links oben), fällt  $T_p$  exponentiell mit  $t_{KB}$  ab (Abbildung 2.6, links unten). Durch die Auftragung des Logarithmus' von  $N_v$  gegenüber  $T_p$  (Abbildung 2.6, rechts) haben Wakasugi et al. [133, 134] einen linearen Zusammenhang festgestellt. D. h. ein großer Vorteil dieser Methode besteht darin, dass die zeitintensive traditionelle Methode zur Bestimmung von  $N_v$ -Kurven bei nur einer  $T_{KB}$  durchgeführt werden muss. Die weiteren Anzahldichten für andere  $T_{KB}$  können dann berechnet werden. Mittels der auf diese Weise für jede  $T_{KB}$  erzeugten  $N_v$ -Kurven kann  $I$  ermittelt werden. Es ist anzumerken, dass sowohl die Steigung  $MP_2$  und als auch der Achsenabschnitt  $MP_1$  der linearen Funktion in der Wakasugi-Methode vom Material abhängen. Abbildung 2.6 zeigt ausschließlich die Ergebnisse für  $T_{KB} \leq T_{max}$ . Bei  $T_{KB} > T_{max}$  würden sich die entsprechenden Datenpunkte auf der linearen Funktion (Abbildung 2.6, rechts) zwischen den anderen verteilen.

## 2.5. Lithiumdisilicat-Glaskeramiken

Seit Stookey mittels kontrollierter Kristallisation, d. h. durch die Zugabe von Keimbildnern, die erste auf Lithiumdisilicat basierende Glaskeramik entwickelte [9, 13], sind die Keimbildung und das Kristallwachstum des stöchiometrischen Lithiumdisilicates umfassend untersucht worden, um ein tieferes Verständnis zur Kinetik zu erlangen und damit ein bestimmtes Gefüge zum Erzielen gewünschter Eigenschaften einstellen zu können. Zum gegenwärtigen Zeitpunkt bildet Lithiumdisilicat in kommerziell erhältlichen Glaskeramiken, insbesondere in der Dentaltechnik die kristalline Hauptphase [136–139]. Solche Lithiumdisilicat-Glaskeramiken sind einfach zu schmelzen und zu kristallisieren und weisen aufgrund ihres verzahnten Gefüges (die sogenannte „Kartenhausstruktur“ [140]) gute mechanische Eigenschaften auf [13]. Da für das stöchiometrische Lithiumdisilicat-Glas (und den entsprechenden Kristall) detaillierte thermodynamische Daten vorhanden sind [141], wurde die Kristallisationskinetik dieses Glases (und quasi-stöchiometrischer Zusammensetzungen) sowohl mittels der traditionellen Zwei-Stufen-Methode [142–152] als auch über DTA/DSC-Analysen [125–127, 130–135, 153, 154] intensiv untersucht. Aufgrund dessen und des im Volumen homogen keimbildenden Charakters [147, 155, 156] wurde Lithiumdisilicat zum Modellglas, insbesondere für die Überprüfung der Gültigkeit von CNT [25, 30, 62–64, 67, 157, 158]. Dabei wird der Charakter der Keimbildung des stöchiometrischen Lithiumdisilicat-Glases aufgrund des Nachweises der Bildung von metastabilen Phasen (z. B. Lithiummetasilicat) im frühen Stadium der Kristallisation bis heute kontrovers diskutiert [28, 30, 159–162]. Abbildung 2.7 zeigt das System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$  mit den stöchiometrischen Phasen Lithiumdisilicat ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) und Lithiumorthophosphat ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) in der Form eines Tetraeders und die Logarithmen der mittels verschiedener Zusammensetzungen erreichbaren maximalen stationären Keimbildungsraten  $I_{\max}$  von Lithiummeta- und Lithiumdisilicat.



Logarithmen der maximalen stationären Keimbildungsraten  $\lg(I_{\max})$  [ $I_{\max}$  in  $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ] der Kristallisation von Lithiummeta- und Lithiumdisilicat im System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$ .

So zeigt ein stöchiometrisches Lithiumdisilicat-Glas (blau in Abbildung 2.7) ein  $\lg(I_{\max}) \approx 9,5$  [ $I_{\max}$  in  $\text{m}^{-3}\text{s}^{-1}$ ] [144]. Bei nicht-stöchiometrischen Gläsern im binären System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  (dunkelgrüne Linie auf dem Tetraeder in Abbildung 2.7) konnte eine Erhöhung der maximalen stationären Keimbildungsrate von bis zu 3,5 Größenordnungen [28], verglichen mit dem stöchiometrischen Lithiumdisilicat-Glas, festgestellt werden. Die Begünstigung der Keimbildung wird dabei auf die Entmischung von amorphen Phasen [163, 164] oder die Ausscheidung von metastabilen Phasen [28, 159, 162] zurückgeführt.

Die Zugabe von  $\text{P}_2\text{O}_5$  zum stöchiometrischen Lithiumdisilicat-Glas (violette Linie im Tetraeder in Abbildung 2.7) führt zu einer Steigerung von  $I_{\text{max}}$  um bis zu 3,5 Größenordnungen. Die beschleunigte Keimbildung wird bei einer solchen Zusammensetzung durch die Entmischung einer amorphen Phase oder durch die Bildung von kristallinem  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  hervorgerufen [164–166]. Dagegen wird eine erhebliche Steigerung von  $I_{\text{max}}$  um bis zu 7,5 Größenordnungen erreicht [167], wenn  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu einem nicht-stöchiometrischen Lithiumdisilicat-Glas zugegeben wird (hellgrünes Feld in Abbildung 2.7).

Das ternäre System  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5$  mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Keimbildner diene als Grundlage zur Entwicklung einer Reihe von mehrkomponentigen Glaskeramiken [13, 168–172]. Aufgrund der erzielten guten Pressbarkeit [173–175], der mechanischen Eigenschaften [176–178] und chemischen Beständigkeit [179] werden die Glaskeramiken als Material für den restaurativen Zahnersatz eingesetzt [13]. Insbesondere die Entwicklung einer mehrkomponentigen Glaskeramik auf Basis des Vierstoffsystems  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{P}_2\text{O}_5-\text{ZrO}_2$  (graues Feld in Abbildung 2.7) [180, 181] führte zu einem Material, das zusätzlich zu den bereits genannten Vorteilen hervorragenden

de und gut einstellbare optische Eigenschaften aufweist [182–184]. Des Weiteren kann diese Glaskeramik aufgrund des thermischen Ausdehnungskoeffizienten fehlerfrei auf ZrO<sub>2</sub>-Keramiken aufgepresst [13, 180] und durch die Entstehung von Lithiummetasilicat als Zwischenprodukt (mit der typischen blauen Farbe) mittels CAD/CAM-Methoden in jede für den restaurativen Zahnersatz notwendige Form überführt werden [175]. Bis zum gegenwärtigen Zeitpunkt wurden in dieser mehrkomponentigen Glaskeramik Untersuchungen u. a. zur Kristallisationsfolge der in diesem System auftretenden Phasen Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, SiO<sub>2</sub> und Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, zu deren Gefüge, zur Struktur und zu den mechanischen sowie optischen Eigenschaften in Abhängigkeit vom ZrO<sub>2</sub>-Gehalt durchgeführt [13, 182, 185, 186]. Apel et al. [182] haben dabei festgestellt, dass die Transluzenz der Glaskeramik steigt, wenn der Anteil an ZrO<sub>2</sub> erhöht wird.

Die Transmission  $\Gamma$  einer Glaskeramik lässt sich über die Trübung  $\gamma$  und die Wegstrecke  $d$ , die ein Lichtstrahl in einer Probe zurücklegen muss, auf Grundlage der Rayleigh–Gans-Theorie nach [187, 188] folgendermaßen ausdrücken:

$$\Gamma = \exp(-\gamma d) = \exp\left(-\frac{32\pi^4 b^2 d}{3\lambda^4} \cdot \alpha r^3 \Delta b^2\right), \quad (21)$$

worin  $b$  der Brechzahl des Kristalls,  $\Delta b$  dem Brechzahlunterschied zwischen Kristall und Restglasphase,  $\lambda$  der Wellenlänge und  $r$  dem Radius des Kristalls entsprechen. Aus Gleichung (21) folgt, dass die Transmission sowohl mit zunehmendem  $r$  als auch mit steigendem  $\Delta b$  sinkt.

### 3. Arbeitshypothesen

In diesem Abschnitt der Arbeit werden die Arbeitshypothesen aus den im vorangegangenen Kapitel eingeführten Methoden und Modellen sowie deren hier beschriebenen Lücken für das Lithiumdisilicat und die mehrkomponentigen Glaskeramiken ( $\text{ZrO}_2$ -haltig) abgeleitet bzw. aufgestellt. Auf Grundlage dieser Arbeitshypothesen (kursiv dargestellt) werden die im nächsten Kapitel beschriebenen Experimente durchgeführt.

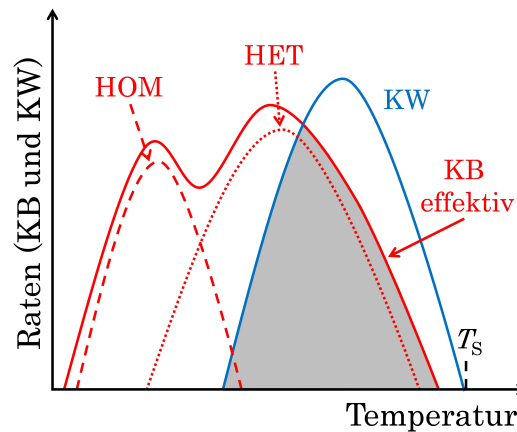
#### These 1

In einer Studie über die Glasbildungsfähigkeit und die Glasstabilität von Lithiumdisilicat haben Cabral et al. [189] Daten erfasst, die einen Hinweis auf die stochastische Natur der Keimbildung in diesem System geben. Darin wurde festgestellt, dass die Kristallisation des Glases bei bis zu 6 Unterkühlungszyklen je Kühlrate stets bei unterschiedlichen Temperaturen stattfindet und somit nicht reproduzierbar ist. Ebenso wie für die niedrig viskosen Systeme (z. B. reines oder mit Keimbildnern versetztes Wasser [78–82] und Metallschmelzen [71–77]) wird bei  $T > T_g$  auch für glasbildende Systeme die Äquivalenz zwischen dem Zeitmittel und dem Ensemblemittel angenommen [190]. Daher muss insbesondere für kleine Unterkühlungen ( $T/T_s > 0,8$ ) gelten:

*Auch in hochviskosen Flüssigkeiten, wie silicatischen Schmelzen, kann die stochastische Natur der Keimbildung mittels zyklischer Kühl- und Heizphasen an einer einzelnen Probe nachgewiesen werden.*

#### These 2

In Experimenten zur Ermittlung des Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramms (ZTU) einer wässrigen Lösung von Lithiumchlorid haben MacFarlane et al. [191] eine von der üblichen Form („Nase“ [192]) abweichende Gestalt des ZTU's festgestellt. Darin deutet sich eine bei höheren Temperaturen liegende zweite „Nase“ an, die auf HET im System zurückgeführt wurde.



**Abbildung 3.1:**

Erweiterung der Tammann'schen Kurven um weitere Keimbildungsratenkurven aufgrund von verschiedenen für die Keimbildung wirksamen Stellen. Somit wird die Kristallisation eines Systems über eine effektive Keimbildung (KB effektiv), die HOM und HET vereint ( $HOM + HET = KB \text{ effektiv}$ ) und das Kristallwachstum (KW) nach [2, 191] bestimmt.

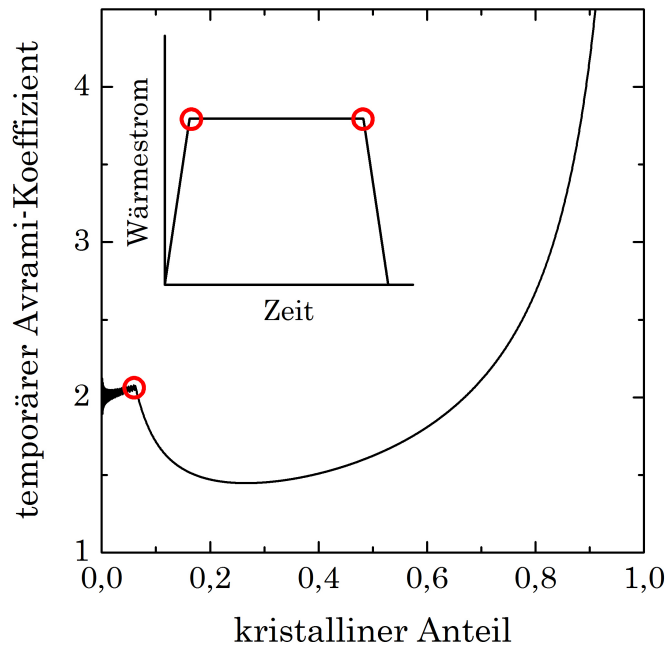
Tritt also neben HOM auch HET aufgrund der bereits erwähnten bevorzugten Kristallisation von Gläsern an der Oberfläche im gleichen System auf (Abbildung 1.1, rechts), muss es mindestens eine weitere Keimbildungsratenkurve (d. h. HET) im Tammann'schen Diagramm (Abbildung 2.2) bei höheren Temperaturen (wie bei Schmelzer et al. gezeigt [193]) geben. D. h. die Tammann'schen Kurven erweitern sich um weitere Keimbildungsratenkurven (Abbildung 3.1). Aufgrund der durch HET (rote gepunktete Linie) größeren Überlappung (grau) mit der Kristallwachstumsratenkurve im Vergleich zu HOM (rote gestrichelte Linie) zeigen viele (reale) Systeme eine durch z. B. Staubpartikel oder Kratzer verursachte Oberflächenkristallisation [8]. Daher muss eine Keimbildungsratenkurve existieren, die HOM und HET vereint (rote durchgezogene Linie) [194]:

*Die Tammann'schen Kurven geben die Realität der Kristallisation besser wieder, wenn eine effektive Keimbildung ( $HOM + HET$ ) betrachtet wird.*

### These 3

Da Müller [124] die Korrelation zwischen DTA-Signalen und topokinetischen Wechseln zeigen konnte, müssten sich diese über  $x(\alpha)$  beschreiben lassen. Dazu muss die Form der unter isochronen Bedingungen erzeugten DTA-Signale von Müller auf isotherme Bedingungen übertragen werden. Ausgehend von Müller's Überlegungen müssen die Oberflächenkeime auch unter isothermen Bedingungen wachsen und so-

mit ein Signal erzeugen, wenn das zu untersuchende Glas mindestens den Temperaturen im Überlappingsgebiet der Tammann'schen Kurven ausgesetzt ist [195]. D. h. auch unter isothermen Bedingungen wird das DTA-Signal aufgrund der steigenden Temperaturdifferenz zwischen Probe und Referenzprobe zunächst zunehmen. Sobald die Kollisionszeit  $t_K$  erreicht ist, wird das weitere Wachstum der Kristalle aufgrund der isothermen Bedingungen die gleiche Temperaturdifferenz wie bei  $t_K$  hervorrufen. Wenn die Grenzfläche zwischen Glas und Kristall schließlich aufgrund der Begrenztheit des Systems gegen Null tendiert, verringert sich  $K_{\text{eff}}$  und die Temperaturdifferenz nimmt wieder ab. Ein solches Signal zeigt demnach eine Plateau-ähnliche Form, die analog zur DTA auch während einer DSC-Messung entstehen kann. Im Folgenden soll  $x(\alpha)$ , das mittels der temporären Avrami-Analyse aus den simulierten DSC-Signalen berechnet wurde, in Abhängigkeit von  $\alpha$  aufgetragen werden. Dabei repräsentieren die DSC-Signale jede der in Abbildung 1.1 schematisch dargestellten drei typischen Kristallisationsgefüge.



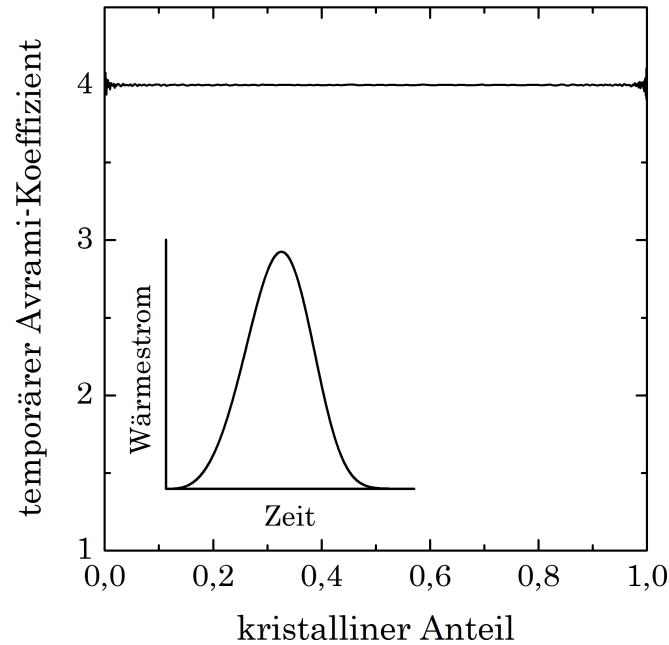
**Abbildung 3.2:**

Temporärer Avrami-Koeffizient in Abhängigkeit vom kristallinen Anteil, berechnet aus dem DSC-Signal (inneres Diagramm), das eine Oberflächenkristallisation widerspiegelt. Die roten Kreise zeigen die markanten Änderungen im DSC-Signal und in der daraus berechneten  $x(\alpha)$ -Kurve. Dabei liegt die zweite markante Änderung zum Ende des Plateaus in der  $x(\alpha)$ -Kurve außerhalb des Diagramms.

Entsprechend des Modells von Müller würde das isotherme DSC-Signal einer Oberflächenkristallisation ein Plateau des Wärmestroms zeigen (Abbildung 3.2, inneres



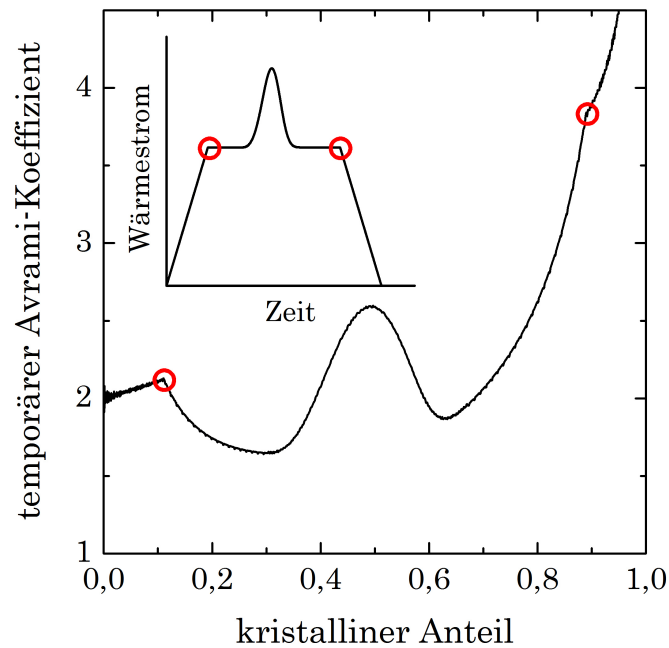
Diagramm). Die Durchführung einer temporären Avrami-Analyse [121] an diesem Signal führt zu einer markanten Änderung von  $x(\alpha)$  in Abhängigkeit vom kristallinen Anteil bei etwa 10 %. Diese ist auf den topokinetischen Wechsel vom Kristallwachstum an der Oberfläche zum Wachstum der Kristalle in das Volumen zurückzuführen.



**Abbildung 3.3:**

Temporärer Avrami-Koeffizient in Abhängigkeit vom kristallinen Anteil, berechnet aus dem DSC-Signal (inneres Diagramm), das eine Volumenkristallisation widerspiegelt.

Demzufolge kann eine ausschließliche Volumenkristallisation wie in Abbildung 1.1, Mitte durch ein DSC-Signal wie im inneren Diagramm von Abbildung 3.3 beschrieben werden. Dieses Signal wurde mittels der JMAK-Analyse unter den Bedingungen einer stationären Keimbildungsrate und einem dreidimensionalen Wachstum der Kristalle berechnet. Dementsprechend zeigt der temporäre Avrami-Koeffizient in Abhängigkeit vom kristallinen Anteil keine Änderung, sondern einen konstanten Wert bei  $x(\alpha) = 4$ .



**Abbildung 3.4:**

Temporärer Avrami-Koeffizient in Abhängigkeit vom kristallinen Anteil, berechnet aus dem DSC-Signal (inneres Diagramm), das eine Kombination aus Oberflächen- und Volumenkristallisation widerspiegelt. Die roten Kreise zeigen die markanten Änderungen im DSC-Signal und in der daraus berechneten  $x(\alpha)$ -Kurve.

Die Kombination aus beiden Signalen (Zusammensetzung aus beiden Einzelsignalen der Abbildungen 3.2 und 3.3), wobei sowohl die Oberflächen- als auch die Volumenkristallisation in gleicher Weise ausgeprägt sind, ist in Abbildung 3.4 zu sehen und spiegelt ein Kristallisationsgefüge wie in Abbildung 1.1, rechts wider.

*Die temporäre Avrami-Analyse ermöglicht die Entfaltung eines thermoanalytischen Signals in verschiedene Stadien und Mechanismen der Kristallisation wie z. B. Oberflächen- und Volumenkristallisation, wobei insbesondere die Rate der schnell ablaufenden Oberflächenkeimbildung mittels der JMAK-Gleichung berechnet werden kann.*

## These 4

Neben der heterogenen Keimbildung von stöchiometrischen Lithiumdisilicat-Gläsern, verursacht durch Platin in Form von Fremdpartikeln im Bulkmaterial [196–201] und durch Tiegelwände [189, 202], wurde ebenfalls von HET, ausgehend von der Oberfläche, in stöchiometrischen Lithiumdisilicat-Gläsern berichtet [144, 202, 203]. Ray et al. [204, 205] haben bereits eine DTA-Methode entwickelt, die eine Unterscheidung der Oberflächen- von der Volumenkristallisation in Lithiumdisilicat ermöglicht. Diese Methode stellt jedoch keine quantitativen Informationen bezüglich der beschleunigenden Wirkung der Oberfläche auf die Keimbildung bereit. Aufgrund dieser starken Indizien auf eine heterogene Oberflächenkeimbildung im stöchiometrischen Lithiumdisilicat und der nicht reproduzierbaren Peaktemperatur der Kristallisation einer Lithiumdisilicat-Schmelze während des Kühlens von  $T > T_s$  lässt sich folgender Schluss ziehen:

*Zusätzlich zur homogenen temperaturabhängigen Keimbildungsratenkurve eines stöchiometrischen Lithiumdisilicat-Glases muss eine heterogene temperaturabhängige Keimbildungsratenkurve existieren, die sich mittels der Kombination aus wiederholten Unterkühlungen von statistischer Signifikanz und der temporären Avrami-Analyse (die an der Oberfläche entstehenden Nanokristalle müssen ab  $t_K$  einen topokinetischen Wechsel vollziehen) ermitteln lässt.*

## These 5

Aus der Untersuchung des stöchiometrischen Lithiumdisilicates ergibt sich:

*Die Kombination von thermoanalytischen Methoden und mikroskopischen Untersuchungen ermöglicht die quantitative Bestimmung der temperaturabhängigen Keimbildungsratenkurve auch bei einer Serie von komplexen Gläsern zur Ermittlung des Effekts von Zusätzen wie z. B. Keimbildnern auf die Kinetik der Keimbildung unter erheblicher Material- und Zeitersparnis.*

## These 6

Obwohl die kontrollierte Einstellung von bestimmten Gefügen Kenntnisse zur Kristallisationskinetik erfordern, wurde jedoch bisher keine quantitative Analyse der Keimbildung im auf dem Vierstoffsystem basierenden Zahnersatzmaterial durchgeführt (roter Pfeil im grauen Feld in Abbildung 2.7). Eine quantitative Untersuchung zum Einfluss von  $\text{ZrO}_2$  auf die Keimbildungskinetik von Lithiumdisilicat wurde bisher nur im quasi-binären System  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$  (orange Linie in Abbildung 2.7) von Thieme & Rüssel [206] durchgeführt. Dabei wurde festgestellt, dass die Glasbildung durch die Zugabe eines Stoffmengenanteils von bis zu 5 %  $\text{ZrO}_2$  verbessert wurde. D. h.  $I_{\max}$  wurde um 1,5 Größenordnungen im Vergleich zum stöchiometrischen Lithiumdisilicat herabgesetzt und die Kristallisation des Glases wurde an der Oberfläche initiiert. Zudem haben auch Lin et al. [207] und Zhang et al. [186] festgestellt, dass  $\text{ZrO}_2$  als Netzwerkbildner in Lithiumdisilicat-Glaskeramiken zu wirken scheint. Aus diesen Indizien ergibt sich daher:

*Die Zugabe von  $\text{ZrO}_2$  zu einer Lithiumdisilicat-Glaskeramik, deren Gefüge sich effizient über thermoanalytische Methoden einstellen lässt, führt zu einer Erniedrigung der Keimbildungsraten von Lithiummeta- und Lithiumdisilicat.*

## 4. Experimentelles

### 4.1. Glasprparation

In Tabelle 4.1 sind die Zusammensetzungen der in dieser Arbeit verwendeten Gläser mit entsprechender Notation und zusätzlich mit den für diese Gläser in Diagrammen verwendeten Farben zusammengefasst.

**Tabelle 4.1:**

Zusammensetzungen der untersuchten Gläser als Massenanteil in % mit entsprechender Notation und der in dieser Arbeit verwendeten Farbcodes.

Oxid	L1*	L2	L3	Z0	Z3	Z4	Z6	Z8	Z0P0	Z8P0
SiO <sub>2</sub>	80,0	77,4	80,5	74,3	71,7	71,0	69,2	67,6	76,4	70,2
Li <sub>2</sub> O	20,0	21,0	19,3	14,8	14,7	14,8	14,8	14,5	15,8	14,6
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-	-	-	3,4	3,3	3,2	3,1	3,1	-	0,1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-	-	-	3,4	3,3	3,2	3,1	3,1	3,5	3,2
K <sub>2</sub> O	-	-	-	4,1	4,0	3,9	3,9	3,9	4,3	3,8
ZrO <sub>2</sub>	-	-	-	-	2,9	3,8	5,8	7,6	-	7,9
HfO <sub>2</sub>	-	-	-	-	0,1	0,1	0,1	0,2	-	0,2
andere	-	1,6	0,2	-	-	-	-	-	-	-
	braun	weiß	oliv	schwarz	grün	rot	lila	blau	grau	orange

\* [208]

Ausgenommen L1 und L2 wurden alle Gläser bei der Ivoclar Vivadent AG hergestellt. Die Gläser wurden entsprechend ihrer Zusammensetzung aus den Rohstoffen SiO<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, AlOOH  $\times$  H<sub>2</sub>O, Al(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> und ZrO<sub>2</sub> (Analyseereinheit) unter Luft bei  $T = 1723$  K für  $t = 40$  min erschmolzen. Anschließend wurden die Gläser in Wasser zu Granulaten mit einer Korngröße von 0,5–2 mm abgeschreckt. Ein Teil des Granulats von jedem Glas wurde zur Sicherstellung der Homogenität bei  $T = 1773$  K für  $t = 90$  min wieder aufgeschmolzen, auf  $T = 1673$  K abgekühlt, bei dieser Temperatur für  $t = 30$  min gehalten, dann in Graphitformen zum Erzeugen von Glasblöcken mit Abmaßen von etwa  $(12 \times 14 \times 40)$  mm<sup>3</sup> gegossen und an Luft mit einer Kühlrate  $q \approx 150\text{--}200$  K min<sup>-1</sup> auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Zusammensetzungen dieser Gläser wurden mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (Tiger S8; Bruker AXS, Karlsruhe) bestimmt, wobei Li<sub>2</sub>O mittels Atomabsorptionsspektrometrie (HT-200; Varian, Darmstadt) ermittelt wurde. Diese Gläser sollen im Folgenden entsprechend Tabelle 4.1 mit L3, Z0–Z8, Z0P0 und Z8P0 bezeichnet

werden. Neben der direkten Verwendung der Granulate Z0–Z8 wurden für die DSC-Messungen aus den Granulaten von Z0 und Z8 Pulver hergestellt, wobei die Korngrößenverteilung mittels eines Lasergranulometers (Coulter LS230; Coulter Corporation, Miami) bestimmt wurde. Des Weiteren wurden aus den Blöcken von L3, Z0, Z8, Z0P0 und Z8P8 ebenfalls für DSC-Messungen und die Wärmebehandlungen von L3 etwa 1 mm dicke Scheiben geschliffen und poliert. Zur Messung der Viskositäten mittels Mikropenetration wurden aus den Blöcken von Z0–Z8 7 mm dicke polierte Scheiben gefertigt. Zur Durchführung der Wärmebehandlungen wurden aus den Glasblöcken sowohl etwa 2 mm (Z0–Z8 zur Bestimmung von  $N_v$  mittels Rasterelektronenmikroskopie) als auch etwa 7 mm (alle Gläser, ausgenommen Z3 und Z6, zur Bestimmung der Gefüge und Transparenz) dicke Proben gesägt. Es sei darauf hingewiesen, dass die Gläser Z4 und Z8 zur Herstellung der letzten Proben vor dem Sägen gekühlt werden mussten, da diese andernfalls aufgrund zu großer Spannungen nicht bearbeitet werden konnten. L1 wurde bereits in einer anderen Studie untersucht und die Herstellung dieses Glases ist in [208] zu finden. L2 wurde aus den Rohstoffen  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  (Analyseereinheit) bei  $T = 1673 \text{ K}$  für  $t = 1 \text{ h}$  dreimal geschmolzen und mittels Pressen zwischen zwei Stahlplatten mit  $q \approx 150\text{--}250 \text{ K min}^{-1}$  abgeschreckt. Die Zusammensetzung wurde ebenfalls mittels Röntgenfluoreszenzanalyse (S4 Pioneer; Bruker AXS, Karlsruhe) und  $\text{Li}_2\text{O}$  mittels Atomemissionsspektrometrie (ICP-OES Vista MPX; Varian) bestimmt. Die Probe für die DSC-Messung des L2-Glases wurde der gepressten Glasscheibe direkt entnommen.

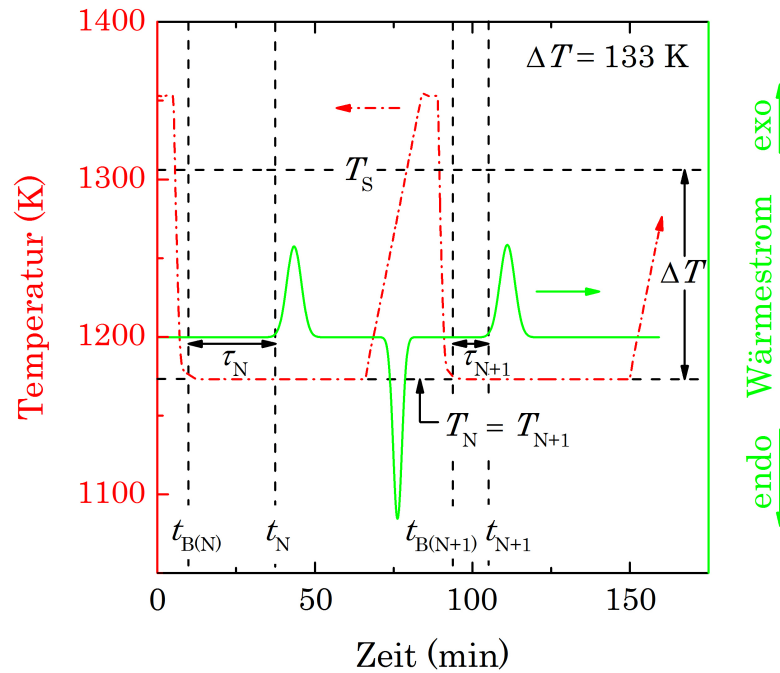
## 4.2. Dynamische Differenzkalorimetrie (DSC)

Alle in dieser Arbeit durchgeführten thermoanalytischen Messungen wurden mittels zwei DSC-Geräten (404C und 404 F3 Pegasus; Netzsch, Selb) unter Verwendung von Platintiegeln (wobei der Referenztiegel leer war) und Probenmassen von  $m = 26,7 \pm 0,2 \text{ mg}$  (ausgenommen L1 und L2 mit  $m = 21,4 \text{ mg}$  für die DSC-Experimente der wiederholten Unterkühlungen der Glasschmelze) unter Stickstoffatmosphäre gefahren. Beide Geräte wurden über Schmelz- und Umwandlungspunkte von In, CsCl, Al,  $\text{BaCO}_3$  und Au kalibriert. Im Folgenden sollen die Experimente detaillierter erläutert werden.

Um die Reproduzierbarkeit der Messungen zu gewährleisten, wurden die von Ivoclar hergestellten Gläser in Form von Pulvern, Granulaten und monolithischen Proben zunächst mit einer Heizrate  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  bis  $T = 1373 \text{ K}$  aufgeheizt. Dabei wurde festgestellt, dass die Messungen von L3, Z0P0 und Z8P0 in Form der Granulat-Proben nicht reproduzierbar waren (Abbildungen C.1 und C.2 im Anhang), da

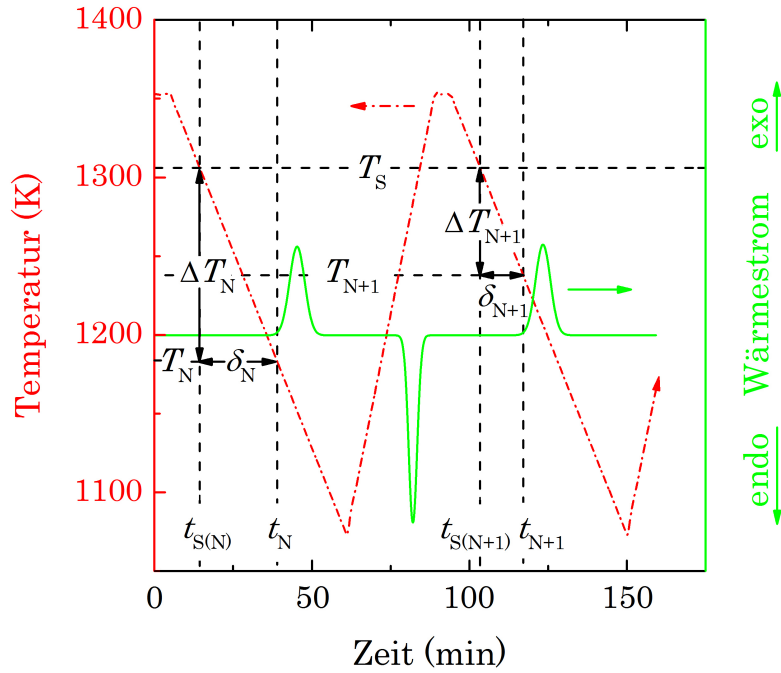
die Gläser eine deutliche Oberflächenkristallisation zeigen (Abbildungen C.3 und C.4 im Anhang). Daher wurden diese Gläser in allen folgenden Untersuchungen in Form von monolithischen Proben gemessen. Im Gegensatz dazu zeigen die Gläser Z0–Z8 eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen unter Verwendung der Granulate (Beispiel Z0 und Z8 in Abbildung C.5 im Anhang) und eine deutliche Volumenkristallisation (Beispiel Z0 und Z8 in Abbildung C.6 im Anhang). Daher wurden diese Gläser in allen folgenden Messungen als Granulat eingesetzt.

Im ersten Versuchsteil wurde das im Kapitel „Grundlagen“ beschriebene Konzept von ALTA [80, 81] auf die DSC übertragen, wobei auch hier Heiz-Halte-Kühl-Zyklen wiederholt an einer einzelnen Probe durchgeführt wurden. Die den beiden Betriebsmoden entsprechenden Temperaturdiagramme und die dabei detektierten DSC-Signale (schematisch) sind in den Abbildungen 4.1 (isotherm:  $\Delta T = \text{konstant}$ ) und 4.2 (isochron:  $q = \text{konstant}$ ) dargestellt.



**Abbildung 4.1:**

Isothermer Betriebsmodus ( $\Delta T = \text{konstant}$ ) der DSC zur Bestimmung des Kristallisationsbeginns von jeweils zwei aufeinander folgenden Kühlungen ( $N$  und  $N + 1$ ). Die rote gestrichelte/gepunktete Linie zeigt den Temperaturverlauf der Heiz-Halte-Kühl-Zyklen. Die schwarzen horizontalen gestrichelten Linien stellen  $T_s$  und die Keimbildungstemperatur von Lauf  $N$  und Lauf  $N + 1$  mit  $T_N = T_{N+1} = 1173 \text{ K}$ , also  $\Delta T = 133 \text{ K}$  (schwarzer vertikaler Doppelpfeil) dar. Die schwarzen vertikalen gestrichelten Linien zeigen die Zeitpunkte des Beginns der isothermen Haltestufe von Lauf  $N$  und Lauf  $N + 1$  mit jeweils  $t_{B(N)}$  und  $t_{B(N+1)}$  und die Zeitpunkte des Kristallisationsbeginns der beiden Läufe mit  $t_N$  und  $t_{N+1}$ . Der Kristallisationsbeginn entspricht dabei je Lauf dem Onset des (schematischen) DSC-Kristallisationspeaks (grüne durchgezogene Linie). Die Zeitverzögerungen (schwarze horizontale Doppelpfeile) von Lauf  $N$  ( $\tau_N$ ) und Lauf  $N + 1$  ( $\tau_{N+1}$ ) berechnen sich aus den Differenzen jeweils von  $t_N - t_{B(N)}$  und  $t_{N+1} - t_{B(N+1)}$ .



**Abbildung 4.2:**

Isochroner Betriebsmodus ( $q = \text{konstant}$ ) der DSC zur Bestimmung des Kristallisationsbeginns von jeweils zwei aufeinander folgenden Kühlungen ( $N$  und  $N + 1$ ). Die rote gestrichelte/gepunktete Linie zeigt den Temperaturverlauf der Heiz-Halte-Kühl-Zyklen. Die schwarzen horizontalen gestrichelten Linien stellen  $T_s$  und die Keimbildungstemperaturen von Lauf  $N$  ( $T_N$ ) und Lauf  $N + 1$  ( $T_{N+1}$ ) dar. Die schwarzen vertikalen gestrichelten Linien zeigen die Zeitpunkte des Überschreitens von  $T_s$  für Lauf  $N$  ( $t_{S(N)}$ ) und Lauf  $N + 1$  ( $t_{S(N+1)}$ ) und die Zeitpunkte des Kristallisationsbeginns der beiden Läufe mit  $t_N$  und  $t_{N+1}$ . Der Kristallisationsbeginn entspricht dabei je Lauf dem Onset des (schematischen) DSC-Kristallisationspeaks (grüne durchgezogene Linie). Die Zeitverzögerungen (schwarze horizontale Doppelpfeile) von Lauf  $N$  ( $\delta_N$ ) und Lauf  $N + 1$  ( $\delta_{N+1}$ ) berechnen sich aus den Quotienten von  $\Delta T$  und der Kühlrate  $q$ , insbesondere  $\delta_N = \Delta T_N/q$  und  $\delta_{N+1} = \Delta T_{N+1}/q$  (nach [209] verändert).

So wurde in beiden Betriebsmoden mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  auf  $T = 1353 \text{ K}$  (47 K oberhalb der Schmelztemperatur für Lithiumdisilicat  $T_s = 1306 \text{ K}$  [141, 210]) aufgeheizt und dort für  $t = 5 \text{ min}$  gehalten, um das vollständige Aufschmelzen der Probe zu gewährleisten. Anschließend wurde die Schmelze L2 entsprechend des isothermen Betriebsmodus' (Abbildung 4.1) mit  $q \approx 75 \text{ K min}^{-1}$  auf  $T = 1173 \text{ K}$  (d. h.  $\Delta T = 133 \text{ K}$ ) unterkühlt, für  $t = 56 \text{ min}$  gehalten und der Zeitverzug bis zur Kristallisation  $\tau_N = t_N - t_{B(N)}$  (mit  $t_N$  als Zeitpunkt des Kristallisationsbeginns und  $t_{B(N)}$  als Zeitpunkt des Beginns der isothermen Haltestufe) dieses Laufs  $N$  detektiert. Im isochronen Betriebsmodus (Abbildung 4.2) dagegen wurde die Schmelze nach der Haltestufe bei  $T = 1353 \text{ K}$  mit  $q = 5 \text{ K min}^{-1}$  für L1 und  $q = 10 \text{ K min}^{-1}$  für L3 bis  $T = 1073 \text{ K}$  unterkühlt und die Kristallisationstemperatur  $T_N$  (und damit  $\Delta T_N = T_s - T_N = q \delta_N$ , mit  $\delta_N$  als Zeitverzug im isochronen Betriebsmodus) dieses Laufs  $N$  detektiert. Sofort nach dem Kühlsegment wurde die Probe



in beiden Betriebsmoden wieder aufgeheizt. Es sei erwähnt, dass das Kühlsegment im isothermen Fall nicht nur das Kühlen von  $T_s$  auf  $\Delta T$ , sondern auch die Haltezeit bei dieser Temperatur umfasst. Die Gesamtanzahl der Folge von Heiz-Halte-Kühl-Zyklen  $N_0$  betrug im isothermen Modus 284 und im isochronen Modus 332 Wiederholungen.

Die folgenden Messungen im zweiten Versuchsteil wurden am L3 durchgeführt, mit dem Ziel die heterogene Keimbildung in diesem System quantitativ zu extrahieren. Dazu wurde zunächst  $T_{\max}$  der homogenen Keimbildungsratenkurve mittels der im Kapitel „Grundlagen“ beschriebenen Marotta-Methode [125, 126] mit einer Haltezeit je  $T_{KB}$  von  $t = 5$  h ermittelt. Der Wert von  $T_{\max} = 733$  K stimmt mit dem in der Literatur angegebenen Wert von  $T_{\max} = 732$  K [28, 30, 63, 144] gut überein (Abbildung D.1 im Anhang). Danach wurden die Proben mit verschiedenen Heizraten ( $h' = 10, 20, 30, 40$  und  $50$  K min<sup>-1</sup>) auf eine Temperatur von  $T = 872$  K aufgeheizt und diese Temperatur bis zu  $t = 24$  h gehalten. Anschließend wurde sowohl mit einer Heizrate von 10 als auch 50 K min<sup>-1</sup> auf verschiedene Haltetemperaturen ( $T = 833, 838, 843, 848, 853, 872$  und  $893$  K) geheizt und diese Temperaturen bis zu  $t = 48$  h gehalten. Nach den jeweiligen Haltestufen wurden die Proben in beiden Versuchsteilen bis  $T = 1373$  K mit  $h' = 10$  K min<sup>-1</sup> aufgeheizt, um die vollständige Kristallisation während der isothermen Stufe zu verifizieren.

Im nächsten Versuchsteil wurden die Gläser der Zusammensetzungen Z0–Z8, Z0P0 und Z8P0 untersucht, mit dem Ziel die Keimbildungskinetik in diesen Systemen zu bestimmen. Zunächst wurden Proben dieser Zusammensetzungen bis  $T = 1373$  K ( $h' = 10$  K min<sup>-1</sup>) aufgeheizt, um die fiktive Temperatur  $T_i$ , die Onset-Temperaturen der Kristallisation  $T_O$ ,  $T_{P0}$  und  $T_s$  zu ermitteln.

Anschließend wurde die im Kapitel „Grundlagen“ beschriebene Marotta-Methode [125, 126] an allen Gläsern mit  $h' = 10$  K min<sup>-1</sup> vor und nach der Haltestufe durchgeführt. Die Haltestufen wurden bei Temperaturen vor den entsprechenden Kristallisationspeaks mit Zeiten von 10 min (Z0–Z8), 60 min (Z0 und Z3), 300 min (Z0P0) und 300–2880 min (Z8P0) durchgeführt und  $T_p$  ermittelt.

Um die im Kapitel „Grundlagen“ beschriebene Wakasugi-Methode [133, 134] anwenden zu können, wurde die Haltezeit für die Gläser Z0–Z8 und Z0P0 bei  $T = 792$  K (Z0), 811 K (Z3 und Z4), 831 K (Z6), 851 K (Z8) und 733 K (Z0P0) ( $\approx T_{\max}$ ) variiert ( $t = 5, 7, 10, 12$  min für Z0–Z8, zusätzlich  $t = 30$  min für Z0 und bis zu  $t = 84$  h für Z0P0) und wiederum  $T_p$  bestimmt.

Zur Ermittlung einer möglichen Korrelation zwischen der Lithiummeta- und Lithiumdisilicat-Kristallisation werden Proben von Z0, Z4 und Z8 jeweils bei  $T = 793, 813$  und  $852$  K ( $\approx T_{\max}$ ) bis zu  $t = 10$  h gehalten, mit  $h' = 10$  K min<sup>-1</sup> bis  $T = 1373$  K

aufgeheizt und die Peaktemperaturen während des Upscans ermittelt.

Um bestimmte Gefüge in Z0, Z4 und Z8 einstellen zu können, wurden verschiedene isotherme und isochrone Messungen durchgeführt. Die Vorgehensweise wird detailliert im Kapitel „Ergebnisse“ erläutert.

### 4.3. Optische Mikroskopie (OM)

Um die Form der isothermen Signale von L3 mit den sich einstellenden Gefügen vergleichen zu können, wurden Proben in DSC-Platintiegeln in einem horizontalen Rohrofen getempert. Dazu wurden die Proben zum einen mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  und zum anderen mit  $h' \approx 250 \text{ K min}^{-1}$  auf  $T = 872 \text{ K}$  geheizt. Letztere hohe Heizrate wurde neben der kleinen Probenmasse erreicht, indem die Probe in den vorgeheizten Ofen verbracht wurde. Die Stufe bei  $T = 872 \text{ K}$  wurde für  $t = 40, 77$  und  $140 \text{ min}$  gehalten. Die Proben wurden nach der Wärmebehandlung entnommen und aufgrund der Probengröße mit  $q \approx 500 \text{ K min}^{-1}$  abgeschreckt, wobei das sich eingestellte Gefüge eingefroren wurde. Des Weiteren wurden zur direkten Vergleichbarkeit der DSC-Signale mit den Gefügen Proben unter den gleichen Bedingungen ( $h' = 50 \text{ K min}^{-1}$ ) in der DSC 404 F3 Pegasus bei  $T = 843 \text{ K}$  für  $t = 30, 40, 61$  und  $546 \text{ min}$  getempert, aber mit  $q = 40 \text{ K min}^{-1}$  bis Raumtemperatur abgekühlt. Anschließend wurden die Oberflächen und Querschnitte der Proben mittels eines optischen Mikroskops (Axiophot; Zeiss) analysiert. Zur Steigerung des optischen Kontrastes zwischen der Glasmatrix und den kristallinen Anteilen wurden die Querschnitte mittels des Dampfes von Fluorwasserstoffsäure (HF-Massenanteil = 40 %) für  $t = 15 \text{ s}$  geätzt.

Um die Methode nach Wakasugi et al. [133, 134] bei Z0P0 anwenden zu können, wurde  $N_v$  mittels der traditionellen Zwei-Stufen-Methode bestimmt. Dazu wurden die Proben bei beiden Stufen in den vorgeheizten horizontalen Rohrofen verbracht. Nach der Keimbildung bei  $T = T_{\max}$  für  $t = 5, 12, 18, 24, 36, 48$  und  $84 \text{ h}$  wurden die Keime bei  $T = 933 \text{ K}$  für  $t = 10 \text{ min}$  zu Kristallen von sichtbarer Größe entwickelt. Die Kristalle wurden anschließend im Volumen mittels eines Polarisationsmikroskops (BX60F5; Olympus) an fünf verschiedenen Stellen jeder Probe ausgezählt.

### 4.4. Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Zur Ermittlung von  $N_v$  für die Gläser Z0–Z8 wurde auch hier die traditionelle Zwei-Stufen-Methode angewendet. Um Heizraten-Effekte zu minimieren, wurden die Gläser auch in diesem Fall bei beiden Stufen in einen vorgeheizten horizontalen

Rohröfen verbracht. Die Keimbildung für die Gläser wurde bei  $T = 792\text{ K}$  (Z0),  $811\text{ K}$  (Z3 und Z4),  $831\text{ K}$  (Z6) und  $851\text{ K}$  (Z8) für  $t = 5, 7,5, 10$  und  $12,5\text{ min}$  (und zusätzlich  $30\text{ min}$  für Z0) sowie zusätzlich bei  $T = 772\text{ K}$  (Z3),  $773\text{ K}$  (Z4),  $792\text{ K}$  (Z6) und  $797\text{ K}$  (Z8) für jeweils  $t = 10\text{ min}$  durchgeführt. Anschließend wurden die Proben bei Temperaturen oberhalb des nach der Marotta-Methode [125, 126] bestimmten Temperaturbereichs der Keimbildung entwickelt, d. h. für  $t = 10\text{ min}$  bei  $T = 883\text{ K}$  (Z0),  $863\text{ K}$  (Z3),  $873\text{ K}$  (Z4) und für  $t = 5\text{ min}$  bei  $T = 883\text{ K}$  (Z6) und  $923\text{ K}$  (Z8). Die wärmebehandelten Proben wurden geschliffen, poliert und mittels HF (Massenanteil =  $0,5\%$ ) für  $t = 8\text{ s}$  geätzt. Die auf diese Weise vorbereiteten Proben wurden mit Au bedampft und im Rasterelektronenmikroskop (EVO50; Zeiss, Oberkochen) an zehn verschiedenen Stellen analysiert. Dabei wurden die geätzten Strukturen, die vor dem Ätzen die Kristalle beinhalteten, gezählt. Das Volumen, in dem sich die geätzten Strukturen befinden, wurde aus der Bildgröße und dem Radius eines den elliptischen Strukturen Umfang-gleichen Kreises  $r_e$  berechnet [30]:

$$r_e = 0,5 [1,5 (e_1 + e_2) - \sqrt{e_1 e_2}]. \quad (22)$$

In Gleichung (22) bedeuten  $e_1$  und  $e_2$  die lange und kurze Halbachse der größten elliptischen Strukturen in einer REM-Aufnahme.

Zur Untersuchung des Kristallwachstums am Beispiel von Z8 wurden Proben im horizontalen Rohröfen für  $t = 38, 43, 53\text{ min}$  bei  $T = 852\text{ K}$ , für  $t = 14, 19, 24, 29\text{ min}$  bei  $T = 871\text{ K}$  und für  $t = 15, 17,5, 20, 22,5$  und  $25\text{ min}$  bei  $T = 892\text{ K}$  getempert. Die geschliffenen, polierten, mittels HF (Massenanteil =  $0,5\%$ ) für  $t = 8\text{ s}$  geätzten und mit Au bedampften Proben wurden im REM an 25 verschiedenen Stellen analysiert. Dabei wurden die Ausmaße der zwei größten Ellipsen je Bild bestimmt und  $r_e$  nach Gleichung (22) berechnet.

Abschließend wurden verschiedene Gefüge von Z0, Z4 und Z8 im REM an geschliffenen, polierten, mittels HF (Massenanteil =  $0,5\%$ ) für  $t = 8\text{ s}$  und HF-Dampf (Massenanteil =  $40\%$ ) für  $t = 30\text{ s}$  geätzten sowie mit Au bedampften Probenoberflächen analysiert. Dazu wurden die etwa  $7\text{ mm}$  dicken Proben nach den mittels der DSC bestimmten Temperaturen und Zeiten im horizontalen Rohröfen getempert.

**Tabelle 4.2:** Temperaturführung zur Einstellung charakteristischer Gefüge in Z0, Z4 und Z8.

Glas	Programm
Z0	793 K, 150 min + 973 K, 10 min
Z0	793 K, 215 min + 973 K, 10 min
Z0	973 K, 10 min
Z0	793 K, 150 min + 973 K, 10 min + 1113 K, 10 min
Z0	793 K, 215 min + 973 K, 10 min + 1113 K, 10 min
Z0	973 K, 10 min + 1113 K, 10 min
Z4	813 K, 140 min + 973 K, 10 min
Z4	813 K, 160 min + 973 K, 10 min
Z4	973 K, 10 min
Z4	813 K, 140 min + 973 K, 10 min + 1103 K, 15 min
Z4	813 K, 160 min + 973 K, 10 min + 1103 K, 15 min
Z4	973 K, 10 min + 1103 K, 15 min
Z8	852 K, 40 min + 973 K, 10 min
Z8	973 K, 10 min
Z8	852 K, 40 min + 973 K, 10 min + 1098 K, 20 min
Z8	973 K, 10 min + 1098 K, 20 min

Die Heizrate zwischen den in Tabelle 4.2 aufgeführten Temperstufen betrug  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$ . Zusätzlich wurde eine Probe von jedem Glas einer weiteren Temperung bei  $T = 973 \text{ K}$  für  $t = 10 \text{ min}$  unterzogen, wobei die Probe jedoch in den vorgeheizten Ofen verbracht und daher mit  $h' \approx 140 \text{ K min}^{-1}$  aufgeheizt wurde. Nach der Temperung wurden die Proben entnommen und an Luft bis Raumtemperatur abgekühlt. Die Vorgehensweise zur Ermittlung der in Tabelle 4.2 aufgeführten Temperstufen wird im Kapitel „Ergebnisse“ beschrieben.

## 4.5. Röntgenbeugung (XRD)

Die Bestimmung der kristallinen Phasen, der Phasenanteile und der Domänengrößen wurden in dieser Arbeit mittels zwei Röntgenbeugungsgeräten und der dazu gehörigen Software zur Auswertung durchgeführt (XRD1: Kristalloflex D 5000; Siemens mit Software: Crystallographica Search-Match von Oxford Cryosystems und Topas R von Bruker AXS; XRD2: Empyrean; Panalytical mit Software: HighScore Plus von Panalytical). Zur quantitativen Analyse wurden pulverförmige

Proben hergestellt und mit den Referenzen ZnO oder CeO<sub>2</sub> versetzt. Schließlich wurden die Proben unter Cu K<sub>α</sub>-Strahlung (Wellenlänge  $\lambda = 0,154056$  nm) in 0,02-2 $\theta$ -Schritten mit  $t = 1$  bis 1,5 s pro Schritt gemessen, wobei  $\theta$  der Braggwinkel ist. Mittels der Referenzdatenbanken PDF-2 (ICDD) zur Phasenidentifikation und ICSD zur quantitativen Bestimmung wurden die gemessenen Daten analysiert. Folgende Karten wurden verwendet:

- Lithiummetasilicat (Symbol: Dreieck) – Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>  
ICDD 29-828, 30-766; ICSD 100402
- Lithiumdisilicat<sup>6</sup> (Symbol: Quadrat) – Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>  
ICDD 30-767, 82-2396, 40-376, 72-102; ICSD 78562, 15414
- Lithiumorthophosphat (Symbol: Diamant) – Li<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>  
ICDD 15-760
- Cristobalit (Symbol: Stern) – SiO<sub>2</sub>  
ICDD 75-1544, 76-1390; ICSD 75483
- Zinkoxid – ZnO  
ICDD 36-1451
- Ceroxid – CeO<sub>2</sub>  
ICDD 34-394

Die zur Messung mittels XRD vorgesehenen Proben wurden im horizontalen Rohrfen getempert. Zur Identifikation der Kristallisationspeaks im DSC-Signal (Upscan mit  $h' = 10$  K min<sup>-1</sup>) wurden von L3, Z0P0 und Z8P0 monolithische und von Z0–Z8 pulverförmige Proben hergestellt. Um die Entwicklung des kristallinen Anteils bei  $T \approx T_{\text{max}}$  zu untersuchen, wurden Z0, Z4 und Z8 bei jeweils  $T = 793, 813$  und 852 K für  $t = 120, 180, 240, 300$  und 600 min (zusätzlich  $t = 40$  und 60 min bei Z8) getempert und pulverförmige Proben hergestellt. Zudem wurden die Proben zur Untersuchung des Kristallwachstums von Z8 in monolithischer und die Gefügeproben von Z0, Z4 und Z8 in pulverförmiger Form gemessen.

<sup>6</sup>Der Lithiumdisilicat-Kristall vollzieht bei  $T = 1209$  K eine reversible polymorphe Umwandlung zwischen der Hoch- und Tief-Temperaturmodifikation [13,162,211,212]. Entsprechend kann ein Lithiumdisilicat-Glas je nach Wärmebehandlung sowohl im orthorhombischen als auch im monoklinen Kristallsystem kristallisieren. Dabei kann die monokline Struktur auch als pseudo-orthorhombisch bezeichnet werden, da der dritte Winkel der Elementarzelle  $\approx 90^\circ$  beträgt [160,213–216].

## 4.6. Viskosimetrie

Zur Bestimmung der Viskosität der Gläser Z0–Z8 im Tief-Temperaturbereich wurden monolithische Proben mit Hilfe einer Saphirkugel (1,5 mm im Durchmesser) und einer Last von 300 g unter einem stufenweise angelegten Temperaturprogramm mittels eines Vertikaldilatometers (VIS 404; Bähr, Hüllhorst) gemessen. Die Gläser wurden zunächst mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  auf  $T \approx T_f - 10 \text{ K}$  geheizt, mit dem Gewicht beaufschlagt und für  $t = 90 \text{ min}$  gehalten, um eine Gleichgewichtsviskosität zu erreichen. Anschließend wurde die Temperatur in Schritten von 5 K bis  $T \approx T_{O1} - 100 \text{ K}$ , um Kristallisation zu verhindern, erhöht. Dabei wurde die Temperatur mit  $\pm 1 \text{ K}$  kontrolliert eingestellt. Es sei darauf hingewiesen, dass das Thermoelement der Probe etwa 2–3 mm von der Probenoberfläche entfernt positioniert war und daher ein Temperaturgradient und Effekte der Wärmeleitfähigkeit beachtet werden mussten. Über einen variablen Wegaufnehmer wurde die Eindringtiefe  $l$  der Saphirkugel mit Radius  $r_K$  in Abhängigkeit von der Eindringzeit  $t_E$  kontinuierlich detektiert. Mit der durch das Gewicht aufgebrachten Kraft  $\Omega$  berechnet sich die Viskosität nach [217, 218]

$$\eta = \frac{9}{32} \frac{\Omega t_E}{\sqrt{2} r_K l^3}. \quad (23)$$

Die Viskosität im Hoch-Temperaturbereich dagegen wurde an den Schmelzen mittels Rotationsviskosimetrie nach DIN ISO 7884-2 in einem Viskosimeter (TP1700/-ME1700/RV20/RC20; Haake, Karlsruhe) des Searle-Typs unter Verwendung eines Platintiegels und eines aus Platin bestehenden Rührkörpers gemessen. Es ist zu erwähnen, dass bei diesen Messungen keine Werte unterhalb  $T_s$  von Lithiumdisilicat aufgenommen werden konnten, da sich aufgrund von Kristallisation keine Gleichgewichtsviskosität einstellen konnte. Um die Stabilität der Schmelze während der Messung zu überprüfen, wurde sofort nach der Messung auf die Ausgangstemperatur geheizt und die Werte für Scherspannung und Scherrate erneut aufgenommen. Es wurde keine Veränderung der Schmelzen im Vergleich zum Ausgangszustand festgestellt.

Beide Viskosimeter wurden mittels des Standardglases G1 der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt [219] kalibriert, wobei die Fehler der Viskositätswerte jeweils  $\pm 0,1$  und  $\pm 0,02$  logarithmische Einheiten für das Vertikaldilatometer und das Rotationsviskosimeter [220] betrugen.

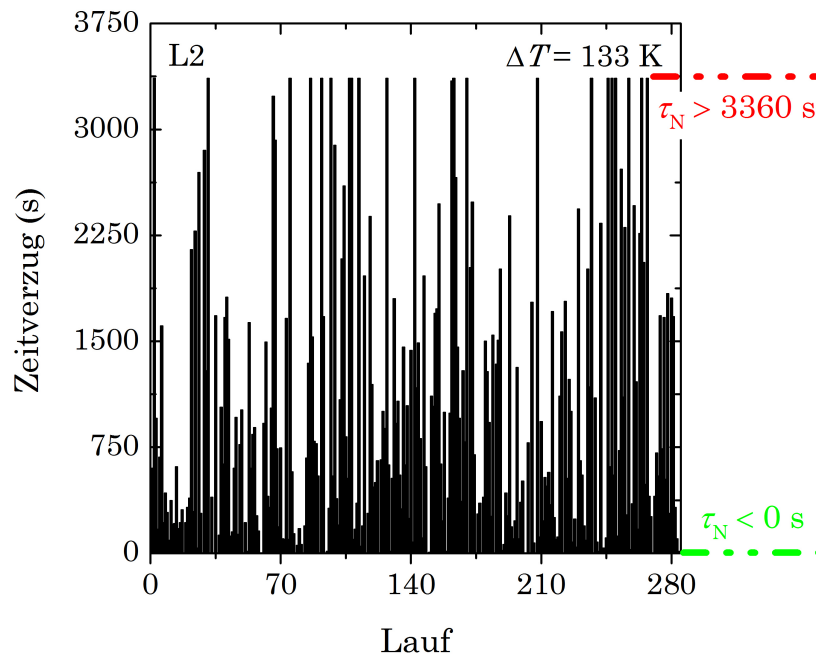
### **4.7. UV/Vis/NIR-Spektroskopie**

Zur Quantifizierung des optischen Eindrucks der Gefügeproben wurde die Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich mittels eines UV/Vis/NIR-Spektrometers (Lambda 950; Perkin Elmer, Shelton) mit einer integrierten InGaAs-Kugel (150 mm im Durchmesser) gemessen. Es sei darauf hingewiesen, dass zur Messung eine Blende verwendet wurde, da die Proben kleiner waren als der Messspalt. Der Lichttransmissionsgrad wurde nach DIN EN 410 ermittelt.

## 5. Ergebnisse

### 5.1. Die stochastische Natur der Keimbildung

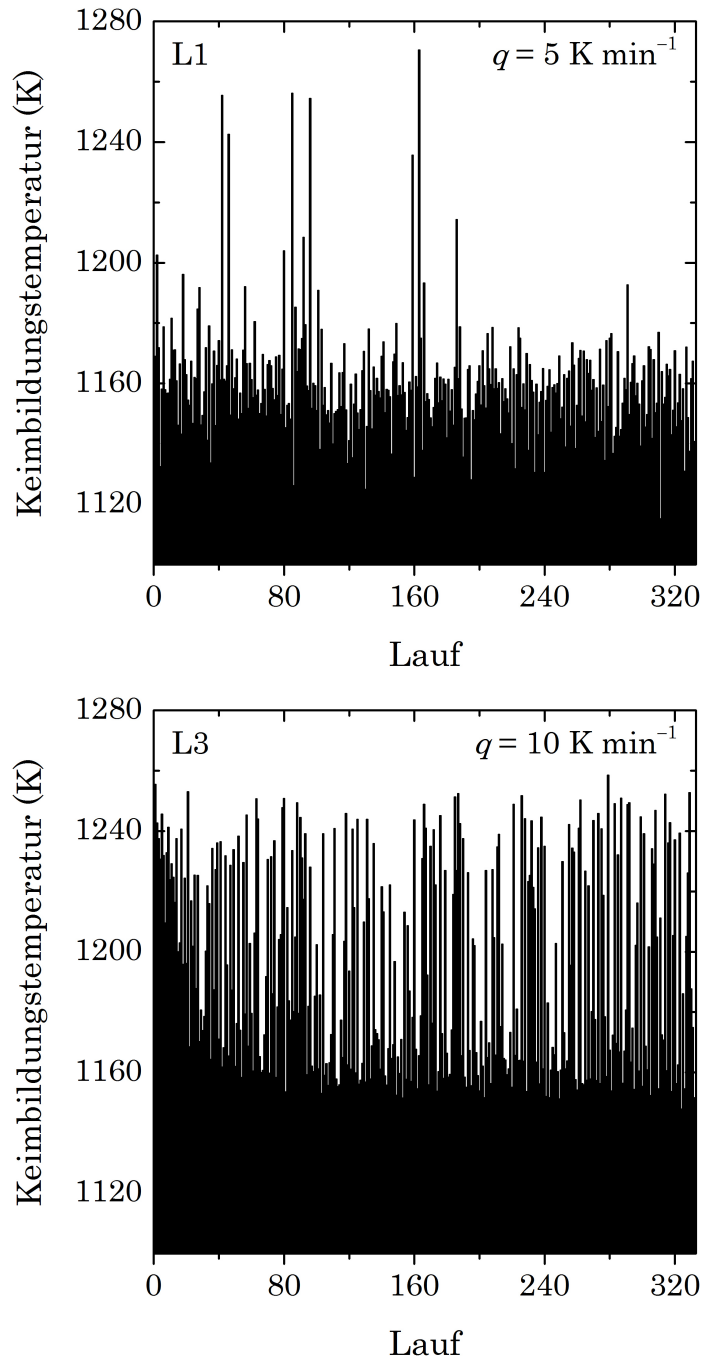
Das grundlegende Resultat jedes Experiments der wiederholten Heiz-Halte-Kühl-Zyklen ist ein Histogramm, wobei der Zeitverzug im isothermen Modus oder die Keimbildungstemperatur im isochronen Modus in Abhängigkeit von der Laufzahl aufgetragen wird (Abbildungen 5.1 und 5.2).



**Abbildung 5.1:**

Zeitverzug in Abhängigkeit der Laufzahl im isothermen Betriebsmodus bei  $\Delta T = 133 \text{ K}$  (L2). Während des Experiments konnte in 26 Läufen bereits vor dem Erreichen der isothermen Haltestufe eine Kristallisation der Probe detektiert werden ( $\tau_N < 0 \text{ s}$ , grüne Linie). Dagegen konnte in 21 Läufen während der isothermen Haltestufe keine Kristallisation festgestellt werden ( $\tau_N > 3360 \text{ s}$ , rote Linie). D. h. diese Läufe wurden nach der programmierten Haltezeit künstlich abgebrochen.





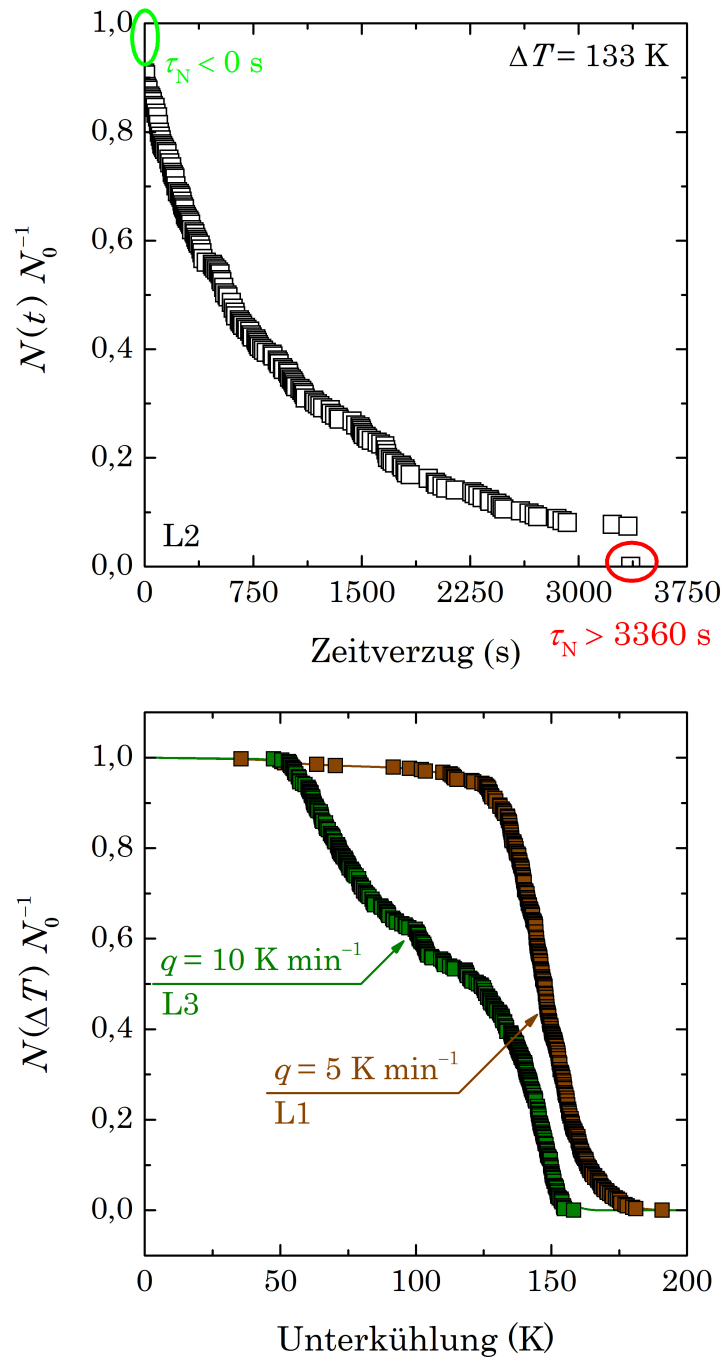
**Abbildung 5.2:**

Keimbildungstemperatur in Abhängigkeit der Laufzahl im isochronen Betriebsmodus; oben:  $q = 5 \text{ K min}^{-1}$  (L1, Daten aus [209]) und unten:  $q = 10 \text{ K min}^{-1}$  (L3).

Der Beginn der Kristallisation (als Onset-Temperatur) entspricht aufgrund der hohen Wachstumsraten ( $U > 1,6 \cdot 10^{-5} \text{ m s}^{-1}$  bei  $T > 1106 \text{ K}$  [152]) der Entstehung des ersten Keims und daher gilt  $T_N = T_{KB}$ . Die in den Abbildungen 5.1 und 5.2 dargestellten Histogramme zeigen deutlich statistisch verteilte Messwerte und dabei

---

keinen Abfall zu späteren Läufen. Dementsprechend scheint sich die Zusammensetzung der Gläser während der Heiz-Halte-Kühl-Zyklen nicht zu verändern (z. B. aufgrund des Abdampfens von Lithium oder der Löslichkeit von  $N_2$  in der Schmelze) und die heterogenen Keimbildungsstellen scheinen (an der Oberfläche oder an der Tiegelwand) weiterhin wirksam zu sein. An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, dass von den 284 Zyklen im isothermen Betriebsmodus (Abbildung 5.1) die Probe in 26 Läufen bereits vor Erreichen der Haltetemperatur kristallisiert ist. Diese Läufe sind im Histogramm als weiße Linien bis  $\tau_N = 0$  s zu sehen. Im Gegensatz dazu ist die Probe in 21 Läufen bis zum Ende der programmierten Haltezeit nicht kristallisiert. Diese Läufe sind im Histogramm bis  $\tau_N = 3360$  s gezeichnet. Beim Vergleich der Histogramme aus den isochronen Betriebsmoden (Abbildung 5.2) kann festgestellt werden, dass die Werte für  $T_{KB}$  bei  $q = 5 \text{ K min}^{-1}$  deutlich gleichmäßiger verteilt sind als bei  $q = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

**Abbildung 5.3:**

Anteil der unterkühlten Schmelze (d. h.  $N(t)/N_0$  oder  $N(\Delta T)/N_0$ ); oben: in Abhängigkeit von des Zeitverzugs im isothermen Betriebsmodus bei  $\Delta T = 133$  K (Die Ellipsen stehen für die Läufe, bei denen die Probe – grün – vor Erreichen der isothermen Haltestufe kristallisiert ist und – rot – nach dem Ende der Haltestufe nicht kristallisiert ist.) und unten: in Abhängigkeit von der Unterkühlung im isochronen Betriebsmodus für  $q = 5$  und  $10$  K min<sup>-1</sup> (Daten von L1 aus [209]).

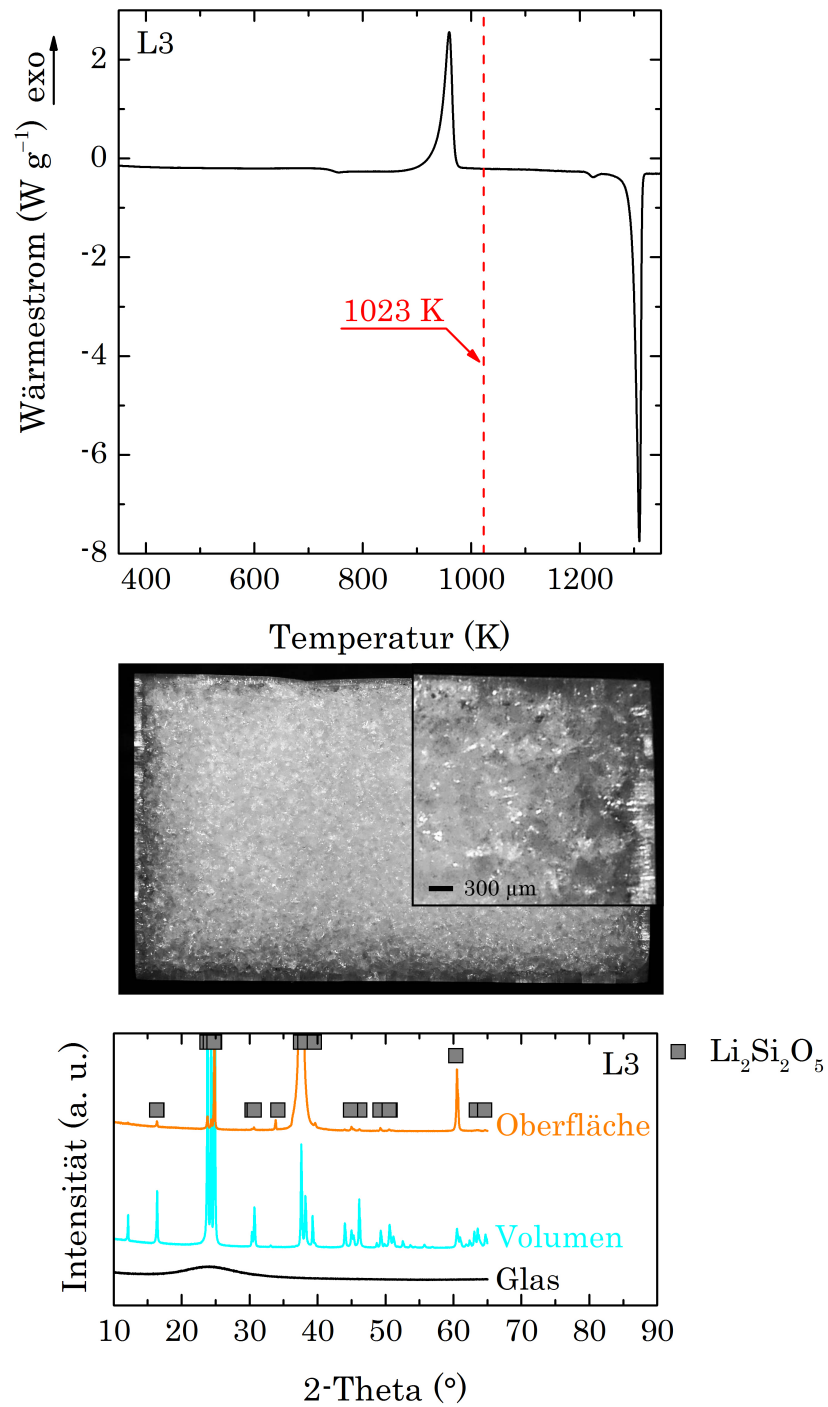
Um die in Abbildung 5.3 dargestellten Anteile der unterkühlten Schmelze, d. h.  $N(t)/N_0$  im isothermen und  $N(\Delta T)/N_0$  im isochronen Betriebsmodus zu bestim-

men, wurden die Histogramme nach [78–81] ausgewertet. Dazu wurden die Werte von  $\tau_N$  und  $\Delta T_N$  zunächst sortiert. Anschließend wurden die relativen Häufigkeiten der zu jedem Zeitpunkt (isotherm) oder bei jeder Unterkühlung (isochron) noch nicht kristallisierten Läufe berechnet. D. h. zum Beispiel bei der kürzesten Zeit oder der kleinsten Unterkühlung ist die Probe in 258 (wie oben erwähnt:  $284 - 26$ ) Läufen im isothermen und in 331 Läufen im isochronen Betriebsmodus noch nicht kristallisiert. Die Division mit  $N_0$  ergibt den Anteil der Läufe, die noch nicht gekeimt/kristallisiert sind. Abbildung 5.3, oben bestätigt, wie bei [78, 79], die Keimbildung als eine Umwandlung erster Ordnung. Der Vergleich der isochronen Kurven (Abbildung 5.3, unten) zeigt in beiden Fällen der Kühlung inverse Sigmoidal-Kurven. Dabei zeigt sich im Fall der isochronen Messung mit  $q = 5 \text{ K min}^{-1}$  eine beinahe monomodale Verteilung der Unterkühlungen mit einigen „Ausreißern“ bei kleinen  $\Delta T$ . Dagegen zeigt sich im Fall der Kühlung mit  $q = 10 \text{ K min}^{-1}$  eine deutlich bimodale Verteilung. Dabei weichen die Kurven im Bereich der kleinen Unterkühlungen stark voneinander ab und nähern sich bei größeren Unterkühlungen wieder an. Dies wird umso deutlicher, wenn die kristallisierten Anteile (d. h.  $1 - N(\Delta T)/N_0$ ) berechnet und diese Kurven abgeleitet werden. Diese Kurven entsprechen der Keimbildungswahrscheinlichkeit (Abbildung D.2 im Anhang).

## 5.2. Die Oberflächenkristallisation des Lithiumdisilicates

### 5.2.1. Entwicklung der kristallinen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur

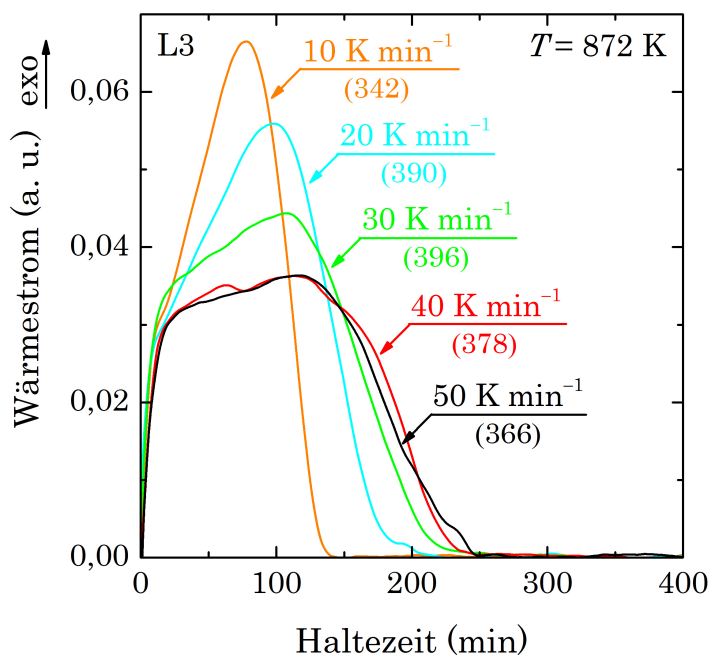
Abbildung 5.4, oben zeigt das DSC-Signal, das während des Aufheizens von L3 mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  detektiert wurde. Das dabei entstehende Gefüge nach dem Kristallisationspeak ( $T = 1023 \text{ K}$ ) ist in Abbildung 5.4, Mitte zu sehen. Die Abbildung zeigt sowohl eine etwa  $300 \mu\text{m}$  große kristalline Randzone als auch ein kristallisiertes Volumen. Um die kristallinen Phasen zu ermitteln, wurde die Probe zunächst an der Oberfläche mittels XRD gemessen, anschließend abgeschliffen und die kristalline Phase im Volumen bestimmt (Abbildung 5.4, unten). Sowohl an der Oberfläche als auch im Volumen ist  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  kristallisiert. Das Ausgangsglas dagegen zeigt keine kristallinen Reflexe im Diffraktogramm. Damit stellt Lithiumdisilicat ein typisches Beispiel für die Kombination aus Oberflächen- und Volumenkristallisation (Abbildung 1.1, rechts) dar.

**Abbildung 5.4:**

Bestimmung der kristallinen Phasen von L3 mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  bis  $T = 1023 \text{ K}$ ; oben: DSC-Signal, Mitte: optischer Eindruck der Probe (etwa 14 mm breit) nach der Temperung und unten: Diffraktogramme des Ausgangsglases, der Oberfläche und des Volumens.

### 5.2.2. Einfluss der Heizrate und der Temperatur

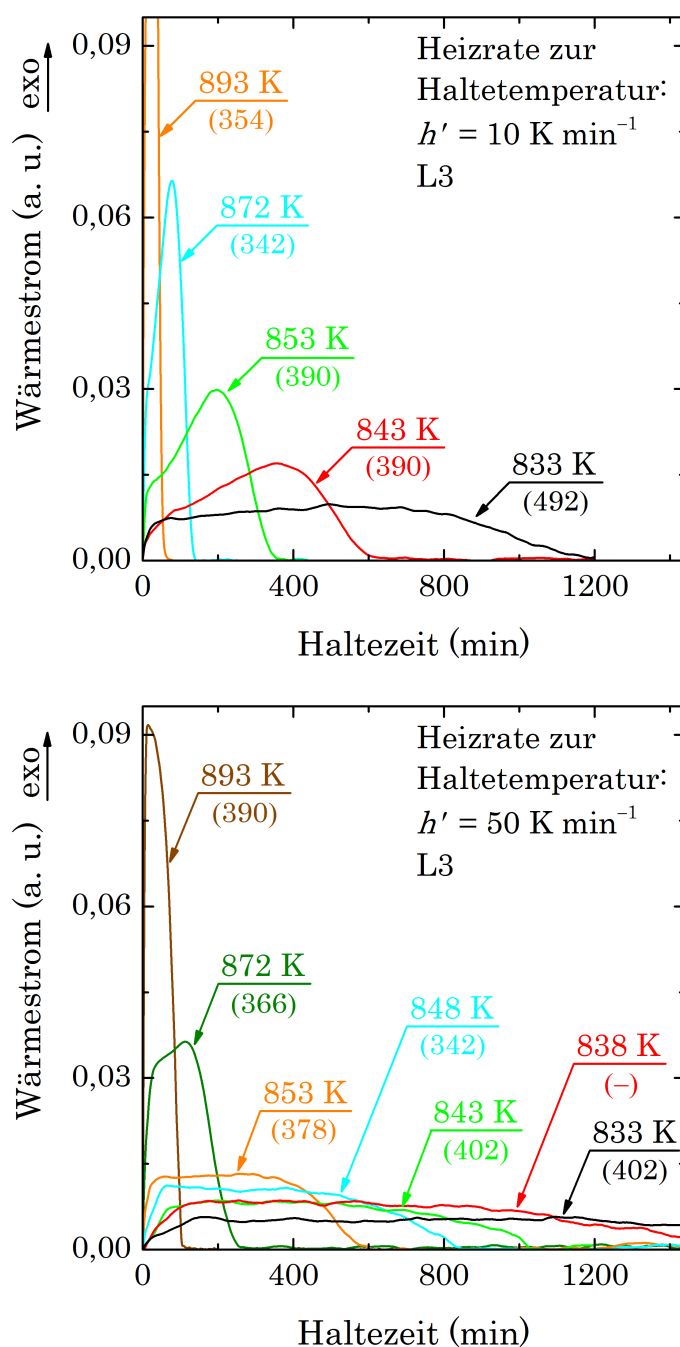
Zunächst wurde der Einfluss der Heizrate zur Haltetemperatur auf die isothermen DSC-Signale bei  $T = 872\text{ K}$  analysiert. In Abbildung 5.5 sind daher die sich während der Haltestufe entwickelnden exothermen Signale dargestellt, wobei alle Proben während dieser Stufe vollständig kristallisierten. Die sich nach der isothermen Stufe anschließenden Upscans bis  $T = 1373\text{ K}$  zeigten keine weitere Kristallisation. Der Übergang von einer Gauß-ähnlichen ( $h' = 10\text{ K min}^{-1}$ ) zu einer Plateau-ähnlichen ( $h' = 50\text{ K min}^{-1}$ ) Form ist in Abbildung 5.5 deutlich zu sehen. So wird bei kurzen Haltezeiten mit zunehmender Heizrate eine Schulter sichtbar, die einen Hinweis auf eine mindestens bimodale Verteilung des Signals gibt, d. h. es finden mindestens zwei Prozesse statt. Dieses Ergebnis zeigt eine gute Übereinstimmung zu dem im Kapitel „Arbeitshypothesen“ vorgeschlagenen Signal für eine Oberflächenkristallisation (Abbildung 3.2). Die Flächen unter den Kurven weisen für alle Heizraten annähernd gleiche Werte auf (Werte in Klammern in Abbildung 5.5).



**Abbildung 5.5:**

Isotherme DSC-Signale von L3 in Abhängigkeit von der Haltezeit für verschiedene Heizraten ( $h' = 10, 20, 30, 40$  und  $50\text{ K min}^{-1}$ ) zur Haltetemperatur  $T = 872\text{ K}$ . Die Werte in den Klammern geben die integrierten Flächen unter den Kurven in  $\text{J g}^{-1}$  an (nach [4] verändert).

Ähnlich zu den eben beschriebenen Ergebnissen verhalten sich die Signale, wenn die Proben bei unterschiedlichen Temperaturen ( $T = 833\text{--}893\text{ K}$ ) gehalten werden. Dabei wurden Heizraten von  $h' = 10\text{ K min}^{-1}$  (Abbildung 5.6, oben) und  $h' = 50\text{ K min}^{-1}$  (Abbildung 5.6, unten) verwendet. Es wird zum einen deutlich, dass die Signale bei beiden Heizraten mit sinkender Haltetemperatur breiter werden. Als Folge daraus verschiebt sich die Schulter des ersten Kristallisationsprozesses zu längeren Zeiten. Zum anderen ist festzustellen, dass dieser Effekt mit steigender Heizrate zunimmt, d. h. die Plateau-ähnliche Form ist für  $h' = 50\text{ K min}^{-1}$  ausgeprägter als für  $h' = 10\text{ K min}^{-1}$  (z. B. Vergleich der Signale bei  $T = 853\text{ K}$ ).



**Abbildung 5.6:**

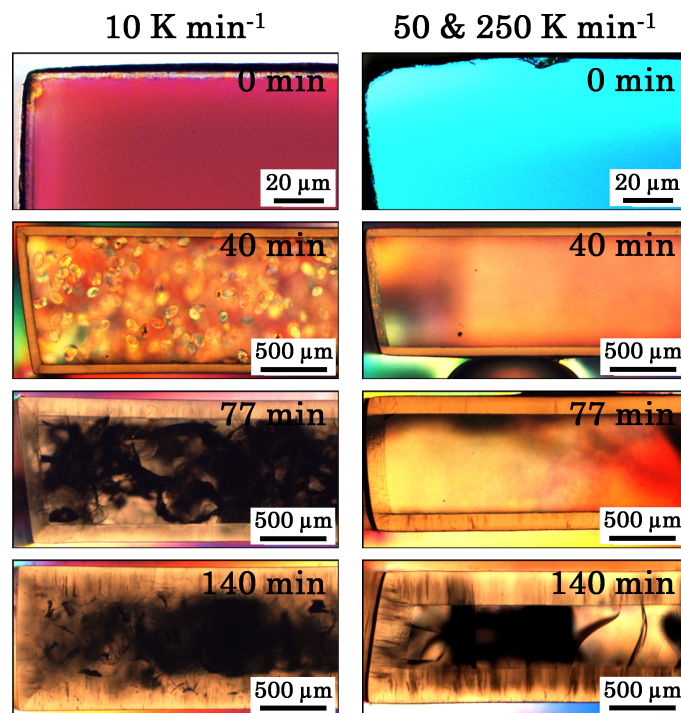
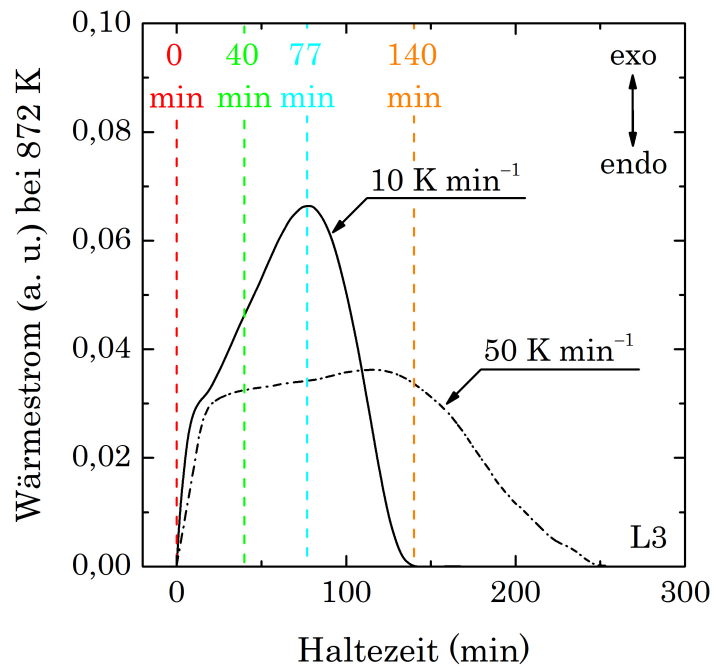
Isotherme DSC-Signale von L3 in Abhängigkeit von der Haltezeit für verschiedene Haltetemperaturen ( $T = 833, 838, 843, 848, 853, 872$  und  $893 \text{ K}$ ); oben:  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  und unten:  $h' = 50 \text{ K min}^{-1}$ . Die Werte in den Klammern geben die integrierten Flächen unter den Kurven in  $\text{J g}^{-1}$  an (nach [4] verändert).



### 5.2.3. Korrelation des DSC-Signals mit dem Gefüge

Um die DSC-Signale mit den sich dabei entwickelnden Gefügen korrelieren zu können, wurden Proben bei  $T = 872\text{ K}$  (Abbildung 5.7) und  $T = 843\text{ K}$  (Abbildung 5.8) für verschiedene Zeiten getempert und nach der Haltezeit abgeschreckt.

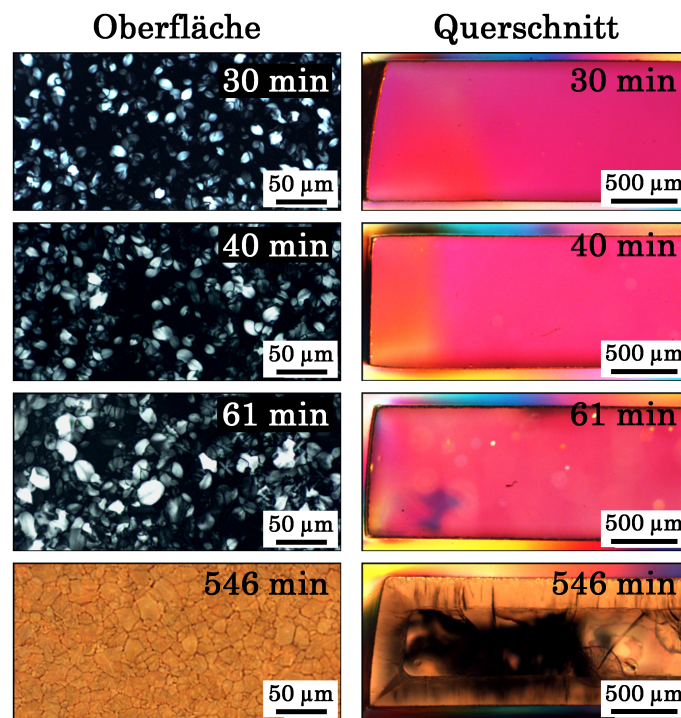
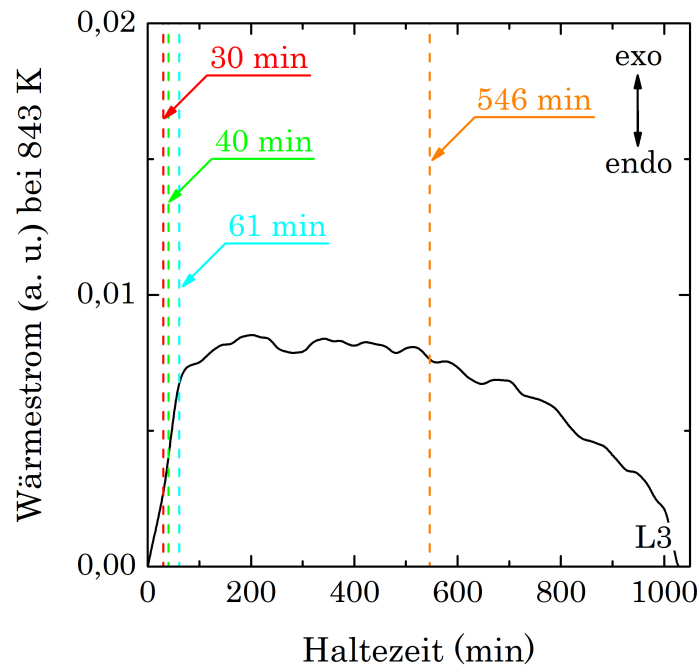
Abbildung 5.7 stellt die isothermen DSC-Signale (oben), die nach Heizraten von  $h' = 10$  und  $50\text{ K min}^{-1}$  folgen, und die entsprechenden Gefüge (Querschnitte, unten) gegenüber. Die Gefüge wurden mit  $h' = 10$  und  $50\text{ K min}^{-1}$  für den Upscan ( $t = 0\text{ min}$ ) sowie mit  $h' \approx 250\text{ K min}^{-1}$  (vorgeheizter Ofen) eingestellt. Werden die Proben dem Ofen nach Erreichen von  $T = 872\text{ K}$  sofort entnommen ( $t = 0\text{ min}$ ), zeigen beide Proben keine Kristalle im Volumen. Allerdings kann bei  $h' = 10\text{ K min}^{-1}$  eine etwa  $2\text{ }\mu\text{m}$  dicke kristalline Randzone festgestellt werden, wohingegen die Kristallisation an der Oberfläche unter Verwendung von  $h' = 50\text{ K min}^{-1}$  verhindert werden konnte. Nach einer Haltezeit von  $40\text{ min}$  betrug die Dicke der kristallinen Randzone etwa  $67\text{ }\mu\text{m}$ , wobei die mit  $h' = 10\text{ K min}^{-1}$  aufgeheizte Probe zusätzlich eine Volumen kristallisation aufweist. Dies führt zu den „coast-island“-Strukturen aus Abbildung 1.1, rechts. Die weitere Wärmebehandlung bis  $t = 140\text{ min}$  führt im Fall von  $h' = 10\text{ K min}^{-1}$  zu einer vollständigen Kristallisation der Probe in Form eines „coast-island“-Gefüges. Dagegen ist durch den Einsatz von  $h' = 50\text{ K min}^{-1}$  eine Restglasmatrix im Volumen zu sehen, da das DSC-Signal breiter geworden und die Umwandlung nach  $t = 140\text{ min}$  noch nicht vollständig abgeschlossen ist. Die Dicken der kristallinen Randzonen betragen etwa  $130\text{ }\mu\text{m}$  für  $t = 77\text{ min}$  und etwa  $249\text{ }\mu\text{m}$  für  $t = 140\text{ min}$ .



**Abbildung 5.7:**

Korrelation der DSC-Signale mit den Gefügen von L3 bei  $T = 872\text{ K}$  für zwei verschiedene Heizraten ( $h' = 10$  und  $50\text{ K min}^{-1}$ ; nach [4] verändert); oben: isotherme DSC-Signale in Abhängigkeit von der Haltezeit und unten: Abbildung der sich während der Wärmeentwicklung zu den entsprechenden Haltezeiten einstellenden Gefüge (Querschnitte). Dabei wurden die Proben, die eine höhere Heizrate erfahren haben, mit  $h' = 50\text{ K min}^{-1}$  für den Upscan und mit  $h' \approx 250\text{ K min}^{-1}$  (vorgeheizter Ofen) für die Haltezeiten  $t = 40, 77$  und  $140\text{ min}$  hergestellt. Nach der Temperung der Proben in DSC-Platintiegeln im horizontalen Rohrofen wurden die Proben mit  $q \approx 500\text{ K min}^{-1}$  auf Raumtemperatur abgeschreckt. Alle Querschnitte wurden zur Erhöhung des Kontrastes für  $t = 15\text{ s}$  mittels HF-Dampf (Massenanteil = 40 %) geätzt.

Im nächsten Schritt sollen die sich einstellenden Oberflächen und Gefüge (Querschnitte) bei  $T = 843\text{ K}$  ( $h' = 50\text{ K min}^{-1}$ ) für verschiedene Haltezeiten mit dem DSC-Signal verglichen werden. Abbildung 5.8, oben zeigt das isotherme DSC-Signal in der bereits bekannten Plateau-ähnlichen Form. Besonders interessant sind die Oberflächen (Abbildung 5.8, unten), die sich bei den Haltezeiten bis zur Schulter im DSC-Signal einstellen. Die Betrachtung der Oberflächen zu diesen Zeiten (d. h. nach  $t = 30, 40$  und  $61\text{ min}$ ) macht deutlich, dass bis zum Erreichen der Schulter eine kontinuierliche Keimbildung und ein kontinuierliches Kristallwachstum stattfindet. Dies führt zu einer Verteilung der Kristallgrößen an der Oberfläche. Bei Erreichen der Schulter kollidieren die Kristalle ( $t_K \approx 61\text{ min}$ ), es bildet sich eine kompakte kristalline Oberfläche und die Kristalle beginnen ab diesem Zeitpunkt als Nadel-ähnliche Kristalle in das Volumen (Richtung Zentrum der Probe) zu wachsen (Querschnitte in Abbildung 5.8, unten). Das topokinetische Modell von Müller [124] und dessen Übertragung auf isotherme Bedingungen (Abbildung 3.2) bestätigt sich an dieser Stelle. Die weitere Wärmebehandlung bei dieser Temperatur führt zu einer kontinuierlichen Vergrößerung der kristallinen Randzone. Zudem enthalten manche Proben auch im Volumen Kristalle. Diese können auf Inhomogenitäten und/oder HOM zurückgeführt werden, sind aber aufgrund der geringen Anzahl für die Entwicklung des DSC-Signals zu vernachlässigen.



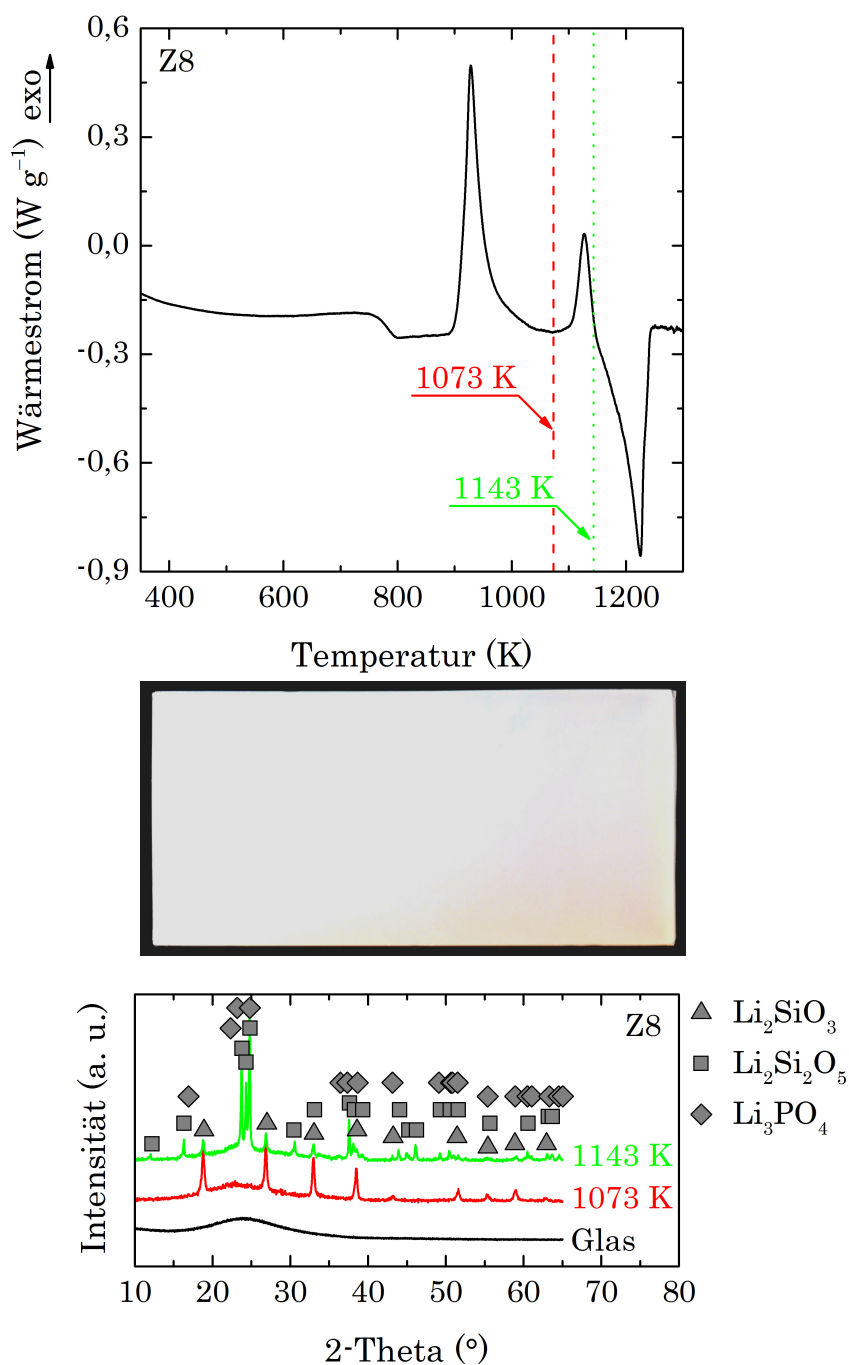
**Abbildung 5.8:**

Korrelation des DSC-Signals mit den Oberflächen und Gefügen von L3 bei  $T = 843\text{ K}$  ( $h' = 50\text{ K min}^{-1}$ ; nach [4] verändert); oben: isothermes DSC-Signal in Abhängigkeit von der Haltezeit und unten: Abbildung der sich während der Wärmeentwicklung zu den entsprechenden Haltezeiten einstellenden Oberflächen und Gefüge (Querschnitte). Zur Einstellung der Oberflächen und Gefüge wurden die Proben in Platintiegeln in der DSC wärmebehandelt und anschließend mit  $q = 40\text{ K min}^{-1}$  auf Raumtemperatur abgekühlt. Die Querschnitte wurden zur Erhöhung des Kontrastes für  $t = 15\text{ s}$  mittels HF-Dampf (Massenanteil = 40 %) geätzt.

### 5.3. ZrO<sub>2</sub>-haltige Glaskeramiken

#### 5.3.1. Entwicklung der kristallinen Phasen in Abhängigkeit von der Temperatur

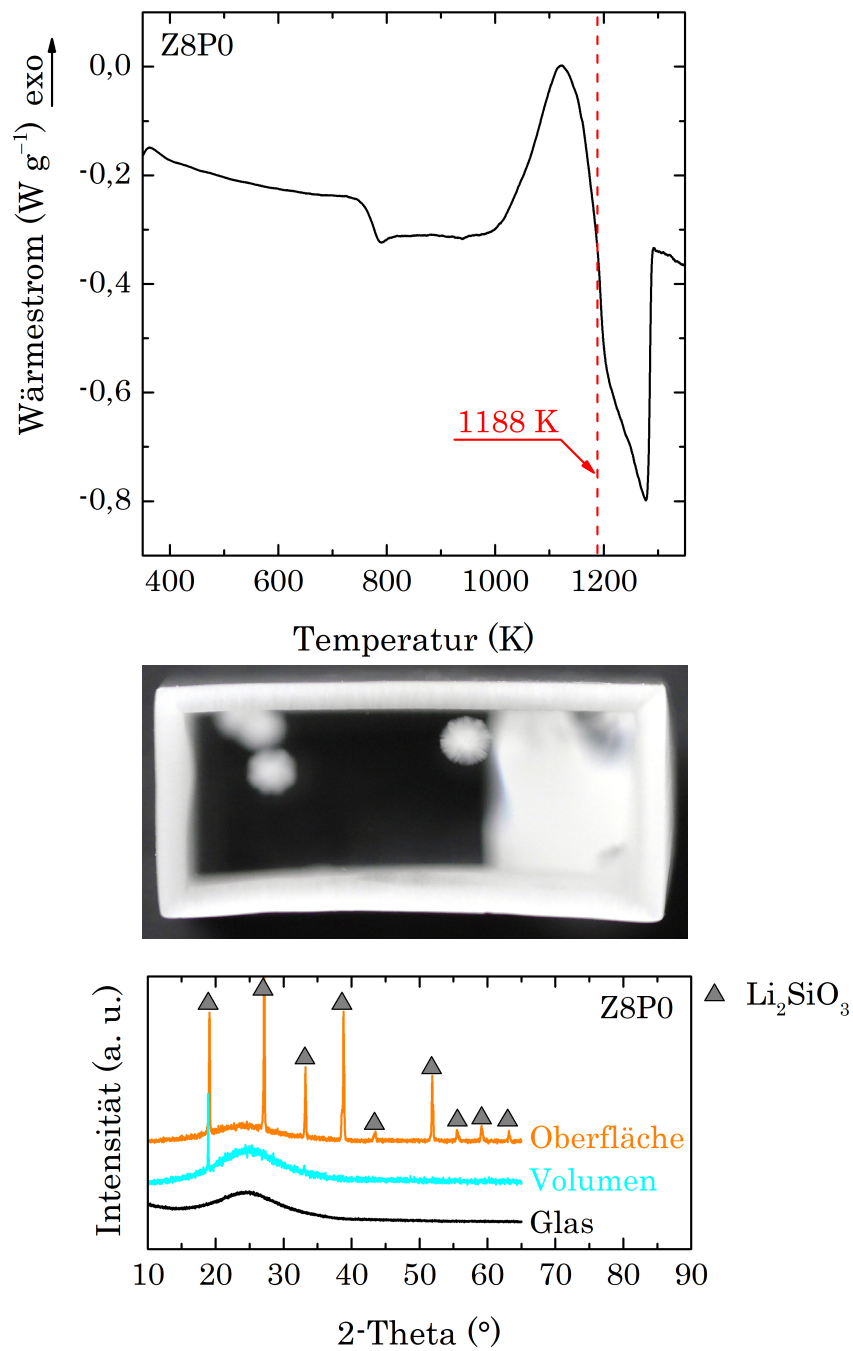
Abbildung 5.9, oben zeigt das DSC-Signal von Z8, das während des Aufheizens mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  detektiert wurde. Zunächst ist festzustellen, dass während des Aufheizvorgangs zwei Kristallisationspeaks entstehen. Um diese den entsprechenden kristallinen Phasen zuordnen zu können, wurden zwei Proben ebenfalls mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  bis zu Temperaturen hinter den Peaks ( $T = 1073$  und  $1143 \text{ K}$ ) getempert. Das sich bei  $T = 1073 \text{ K}$  einstellende Gefüge ist in Abbildung 5.9, Mitte zu sehen. Die Abbildung zeigt im Gegensatz zu L3 (Abbildung 5.4, Mitte) eine ausgeprägte Volumenkristallisation. Zusammen mit einer REM-Aufnahme (Abbildung F.1 im Anhang), die ebenfalls keine Oberflächenkristallisation im Querschnitt erkennen lässt, stellt Z8 also ein typisches Beispiel für die Volumenkristallisation (Abbildung 1.1, Mitte) dar und bestätigt die DSC-Messungen in Abbildung C.6, unten im Anhang. Die den Temperaturen entsprechenden kristallinen Phasen sind im Diffraktogramm in Abbildung 5.9, unten zu sehen. Demnach kann der erste Kristallisationspeak des DSC-Signals dem Lithiummetasilicat und der zweite dem Lithiumdisilicat zugeordnet werden. Auch dieses Glas zeigt im Ausgangszustand keine kristallinen Reflexe und ist damit röntgenamorph.



**Abbildung 5.9:**

Bestimmung der kristallinen Phasen von Z8 mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  bis  $T = 1073$  und  $1143 \text{ K}$ ; oben: DSC-Signal, Mitte: optischer Eindruck der Probe (etwa 14 mm breit) nach der Temperung bis  $T = 1073 \text{ K}$  und unten: Diffraktogramme des Ausgangsglases und des Volumens nach den verschiedenen Temperungen.

Um die Auswirkungen von  $P_2O_5$  auf die Keimbildung auszuschließen und damit den Einfluss von  $ZrO_2$  genauer zu untersuchen, wurden Z0P0 und Z8P0 (Zusammensetzungen in Tabelle 4.1) geschmolzen und in dieser Arbeit untersucht. Abbildung 5.10, oben zeigt das DSC-Signal von Z8P0, das während des Aufheizens mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  detektiert wurde. Zunächst ist festzustellen, dass während des Aufheizvorgangs im Gegensatz zu Z8 (Abbildung 5.9, oben) nur ein einzelner Kristallisationspeak entsteht. Um diesen der entsprechenden kristallinen Phase zuzuordnen zu können, wurde eine Probe ebenfalls mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  bis  $T = 1188 \text{ K}$  (nach dem Kristallisationspeak) getempert. Das sich dabei einstellende Gefüge ist in Abbildung 5.10, Mitte zu sehen. Die Abbildung zeigt im Gegensatz zu Z8 (Abbildung 5.9, Mitte) eine ausgeprägte Oberflächenkristallisation mit einer kristallinen Randzone von etwa  $800 \mu\text{m}$ . Es sei darauf hingewiesen, dass der weiße Teil im rechten Bereich der Probe auf die Reflexion der darunter liegenden Bruchkante (herausgebrochene Ecke) zurückzuführen ist. Außerdem sind auch im Volumen vereinzelte Kristalle in sphärolithischer Form zu sehen. Diese scheinen aufgrund von Inhomogenitäten im Glas und/oder HOM entstanden zu sein. Damit zeigt dieses Glas das letzte typische Gefüge der drei möglichen Kristallisationsarten, d. h. ein „envelope“-Gefüge (Abbildung 1.1, links) und bestätigt die deutlich von der Oberfläche ausgehende Kristallisation in den DSC-Messungen (Abbildung C.4, unten im Anhang). Der im DSC-Signal entstehende Peak kann sowohl für die Oberflächen- als auch für die Volumenkristallisation dem Lithiummetasilicat zugeordnet werden (Diffraktogramm Abbildung 5.10, unten). Das Ausgangsglas ist ebenfalls röntgenamorph.



**Abbildung 5.10:**

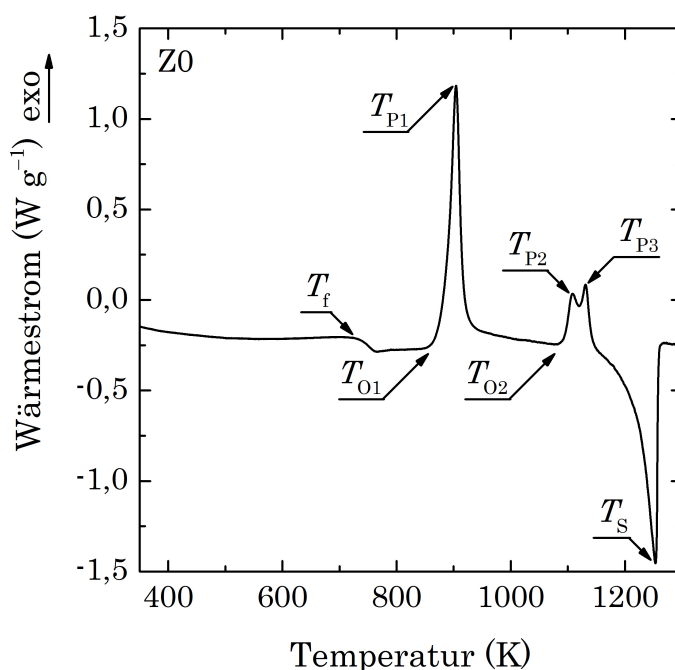
Bestimmung der kristallinen Phasen von Z8P0 mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  bis  $T = 1188 \text{ K}$ ; oben: DSC-Signal, Mitte: optischer Eindruck der Probe (etwa 14 mm breit) nach der Temperung und unten: Diffraktogramme des Ausgangsglases, der Oberfläche und des Volumens.



Ähnliche Ergebnisse zeigen sich, wenn Z0 (Volumenkristallisation) und Z0P0 (Oberflächenkristallisation) unter eben solchen Bedingungen getempert werden. Dies ist in den Abbildungen F.2 und F.3 im Anhang zu sehen. Es sei darauf hingewiesen, dass im Z0 zusätzlich zu den Kristallisationspeaks von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  ein dritter deutlicher Peak vor  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  detektiert wird. Dieser kann dem Cristobalit zugeordnet werden.

### 5.3.2. Bestimmung der maximalen Keimbildungstemperatur

Abbildung 5.11 zeigt am Beispiel des Upscans ( $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$ ) von Z0 die zu bestimmenden Temperaturen für die Gläser.



**Abbildung 5.11:** DSC-Signal als Resultat des Aufheizens von Z0 mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

**Tabelle 5.1:**

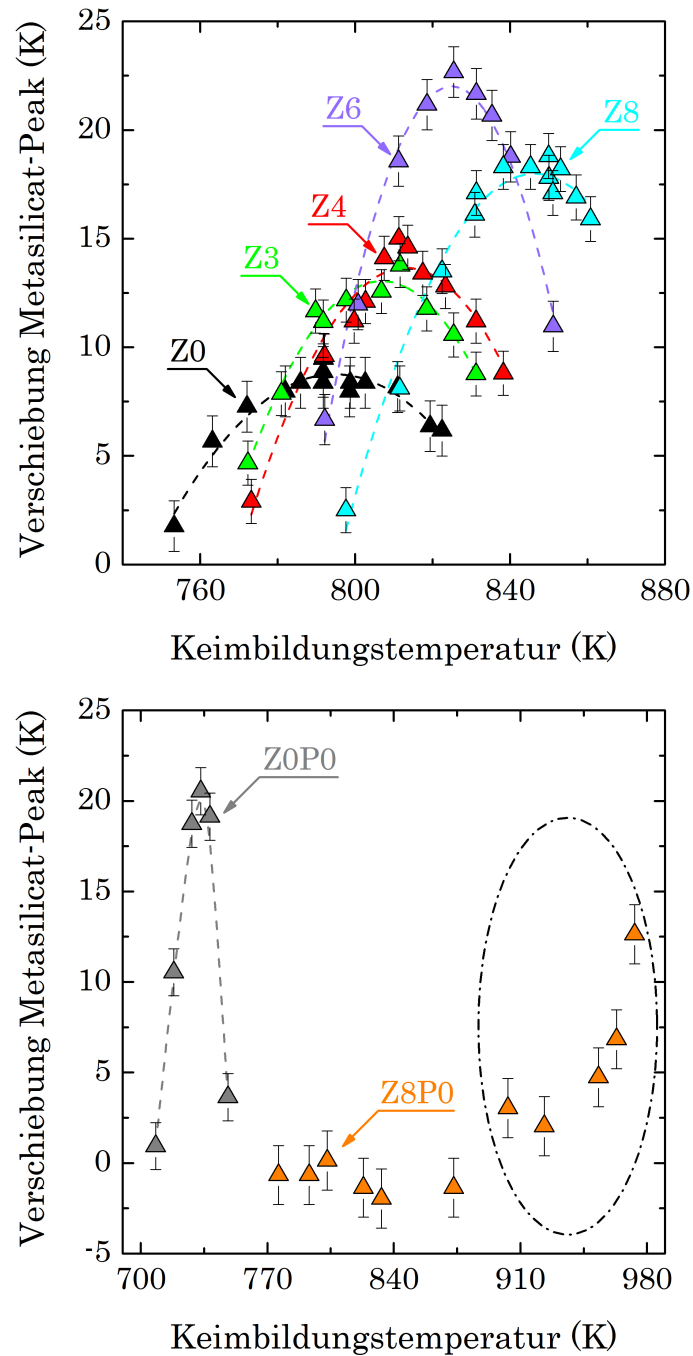
Charakteristische Temperaturen in K im DSC-Upscan ( $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$ ). Die Fehler ergeben sich als die 0,95-Konfidenzintervalle aus drei Messungen.

$T$	<b>L3</b>	<b>Z0</b>	<b>Z3</b>	<b>Z4</b>	<b>Z6</b>	<b>Z8</b>	<b>Z0P0</b>	<b>Z8P0</b>
$T_f$	732(1)	733(3)	741(2)	744(1)	752(1)	760(2)	729(1)	756(1)
$T_{O1}$	-	885(1)	905(1)	908(1)	920(1)	909(1)	979(2)	1031(8)
$T_{P1}$	-	904(1)	922(1)	925(1)	938(2)	928(1)	1076(2)	1124(3)
$T_{O2}$	939(2)	1093(1)	1101(1)	1092(2)	1090(7)	1108(1)	-	-
$T_{P2}$	-	1108(2)	1117(1)	1111(4)	1112(1)	-	-	-
$T_{P3}$	960(1)	1131(1)	1124(1)	1119(2)	1125(2)	1127(1)	-	-
$T_s$	1311(2)	1253(1)	1246(2)	1237(5)	1230(4)	1226(1)	1263(1)	1278(1)

Wie im vorangegangenen Teilabschnitt bereits erläutert, können  $T_{P1}$ ,  $T_{P2}$  und  $T_{P3}$  in Tabelle 5.1 jeweils den kristallinen Phasen  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{SiO}_2$  und  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  zugeordnet werden. Aus der Tabelle wird ersichtlich, dass  $T_{P1}$  und  $T_f$  für Z0–Z8 mit steigendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt zunehmen, wobei  $T_{P1}$  für Z8 wieder sinkt (Abbildung F.4, oben im Anhang).  $T_s$  dagegen sinkt mit steigendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt. Die anderen Temperaturen zeigen keine Systematik mit zunehmendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt. Bei den  $\text{P}_2\text{O}_5$ -freien Gläsern (Z0P0 und Z8P0) ist dagegen bei allen Temperaturen eine deutliche Zunahme mit steigendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt festzustellen. Das Signal für  $\text{SiO}_2$  geht mit steigendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt in das Signal des  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  über (Abbildung F.4, unten im Anhang). Daher sind die Werte von  $T_{P2}$  für Z3–Z6 mit genügend Vorsicht zu betrachten.

Die nach der Marotta-Methode [125, 126] bestimmten maximalen Keimbildungstemperaturen des Metasilicates zeigen in den Gläsern Z0 ( $T_{\max} = 795 \text{ K}$ ), Z3 ( $T_{\max} = 807 \text{ K}$ ), Z4 ( $T_{\max} = 813 \text{ K}$ ), Z6 ( $T_{\max} = 825 \text{ K}$ ) und Z8 ( $T_{\max} = 846 \text{ K}$ ) eine deutliche Zunahme mit steigendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt. Diese wurden über die Anpassung der Datenpunkte zur Verschiebung der Peaktemperaturen in Abhängigkeit der Keimbildungstemperaturen mittels einer quadratischen Funktion bestimmt (Abbildung 5.12, oben).

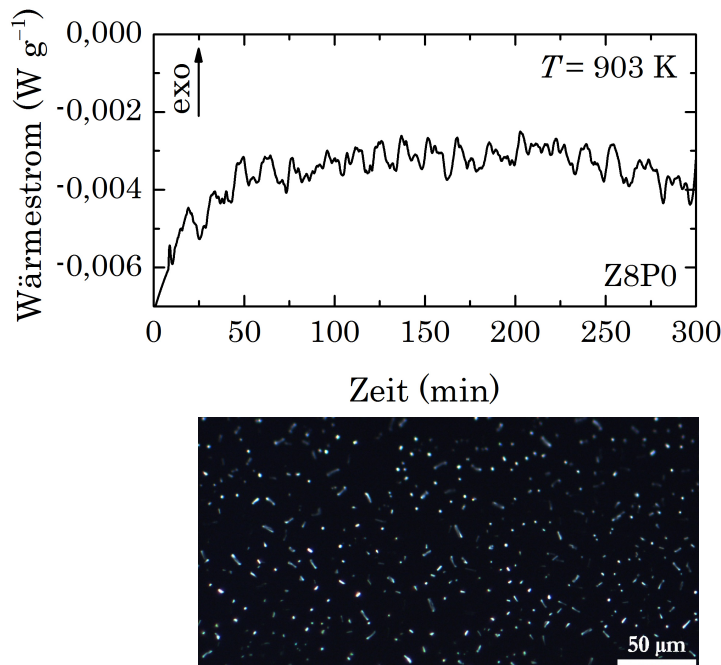
Es sei darauf hingewiesen, dass der Temperaturbereich der Keimbildung für Z8 (blaue Dreiecke und blaue gestrichelte Linie in Abbildung 5.12, oben) bei  $T > 860 \text{ K}$  nicht erfasst werden konnte, da die Proben bei solchen Temperaturen bereits während einer Haltezeit von  $t = 10 \text{ min}$  kristallisierten. Die Marotta-Methode setzt aber voraus, dass die Proben nicht kristallisieren.

**Abbildung 5.12:**

Verschiebung des Metasilicat-Peaks in Abhängigkeit von der Keimbildungstemperatur; oben:  $\text{ZrO}_2$ -haltige Gläser mit 10 min Haltezeit (Daten aus [221] übernommen und ergänzt) und unten:  $\text{P}_2\text{O}_5$ -freie Gläser mit 300–2880 min Haltezeit. Die Fehlerbalken entsprechen den 0,95-Konfidenzintervallen.

Die Verwendung einer Haltezeit von  $t = 60$  min für Z0 und Z3 zu Beginn dieser Versuchsreihe führte zu einer Verfälschung der nach der Marotta-Methode bestimmten Keimbildungs-ähnlichen Kurven (Abbildung F.5 im Anhang), da die Gläser wäh-

rend dieser Zeit bereits kristallisierten (Abbildung F.6 im Anhang). Um dies zu verhindern und Daten in einem möglichst großen Temperaturbereich zu generieren wurde daher eine Haltezeit von  $t = 10$  min verwendet (Abbildungen F.5 und F.7 im Anhang). Im Gegensatz zu den  $\text{ZrO}_2$ -haltigen Gläsern zeigt sich  $T_{\text{max}}$  für ZOP0 bereits bei etwa  $T_f$ , d. h. bei  $T = 733$  K (Abbildung 5.12, unten). Dagegen konnte für Z8P0 kein  $T_{\text{max}}$  ermittelt werden. Dabei muss beachtet werden, dass ab  $T = 903$  K in Abbildung 5.12, unten eine zunehmende Verschiebung des Metasilicat-Peaks (durch ein Oval gekennzeichnet) zu sehen ist. Diese kann auf die Kristallisation an der Oberfläche der Proben zurückgeführt werden, d. h. die Marotta-Methode konnte in diesem Fall nicht angewendet werden.

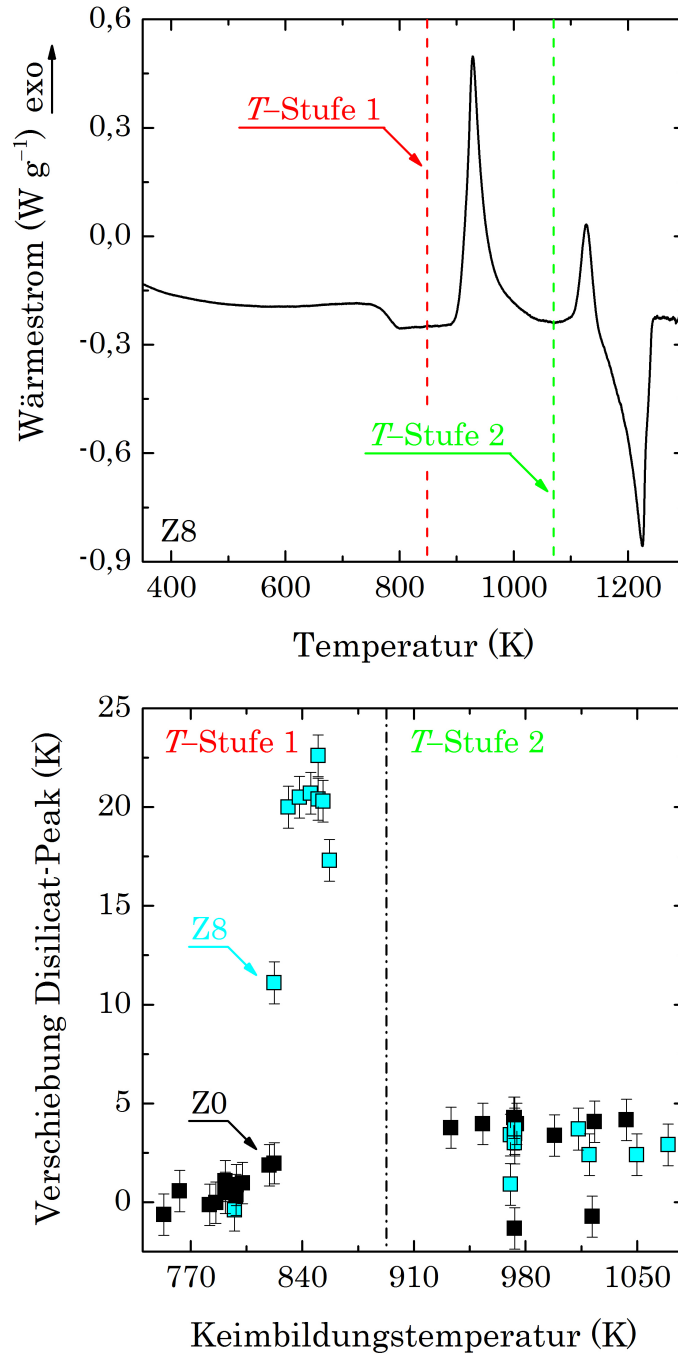


**Abbildung 5.13:**

Oberflächenkristallisation von Z8P0 bei  $T = 903$  K; oben: isothermes DSC-Signal und unten: Oberfläche einer im horizontalen Rohrfen in einem Platintiegel für  $t = 30$  min getemperten Probe, mittels OM analysiert.

So zeigt das DSC-Signal bei  $T = 903$  K eine Zunahme des Wärmestroms in Abhängigkeit von der Zeit (Abbildung 5.13, oben), ähnlich wie in den bereits beschriebenen isothermen Experimenten von L3. Die optische Mikroskopie einer auf diese Weise getemperten Probe bestätigt die Oberflächenkristallisation bei  $T = 903$  K nach  $t = 30$  min (Abbildung 5.13, unten).

Um  $T_{\max}$  auch für  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  zu bestimmen, wurde die Marotta-Methode [125, 126] sowohl vor ( $T < T_{\max}$ ) als auch nach ( $T > T_{\max}$ ) der Metasilicat-Kristallisation durchgeführt.



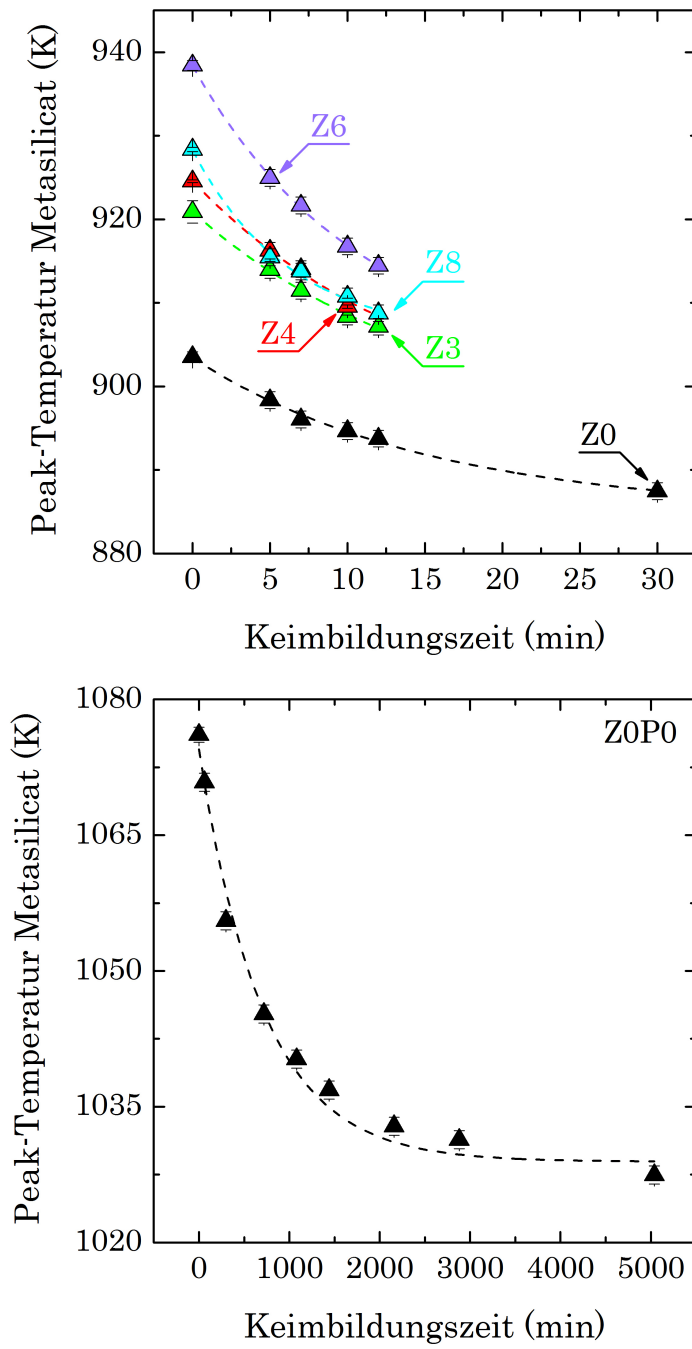
**Abbildung 5.14:**

Bestimmung von  $T_{\max}$  für die Disilicat-Kristallisation am Beispiel von Z0 und Z8; oben: gewählte Temperaturstufen entsprechend des DSC-Signals und unten: Verschiebung des Disilicat-Peaks in Abhängigkeit von der Keimbildungstemperatur. Die Fehlerbalken entsprechen den 0,95-Konfidenzintervallen.

---

Nach der Durchführung der Marotta-Methode (Temperaturstufen am Beispiel von Z8 in Abbildung 5.14, oben) wurde in den Gläsern Z0 und Z8 kein  $T_{\max}$  für das Disilicat festgestellt (Werte bei  $T > 910$  K in Abbildung 5.14, unten). Die bei den Temperaturen der Stufe 1 ermittelten Verschiebungen, insbesondere bei Z8, sind auf die Verschiebung des Metasilicat-Peaks zurückzuführen. D. h. die Disilicat-Kristallisation hängt vom Metasilicat, insbesondere von der Keimbildung ab. Dies lässt darauf schließen, dass das Gefüge vom Disilicat über das Metasilicat eingestellt werden kann.

Um die Wakasugi-Methode [133, 134] für das Metasilicat anwenden zu können, wurden die Haltezeiten bei  $T \approx T_{\max}$  variiert und die entsprechenden Werte für  $T_{P1}$  detektiert. Sowohl bei den Gläsern Z0–Z8 (Abbildung 5.15, oben) als auch für Z0P0 (Abbildung 5.15, unten) zeigt sich ein exponentieller Abfall der Kristallisationstemperaturen des Metasilicates in Abhängigkeit von der Haltezeit. Die entsprechenden DSC-Peaks sind am Beispiel von Z0 in Abbildung F.8 im Anhang zu sehen.

**Abbildung 5.15:**

Exponentieller Abfall von  $T_{P1}$  in Abhängigkeit der Haltezeit; oben: Z0–Z8 (Daten aus [221] und Z0 ergänzt) und unten: Z0P0.

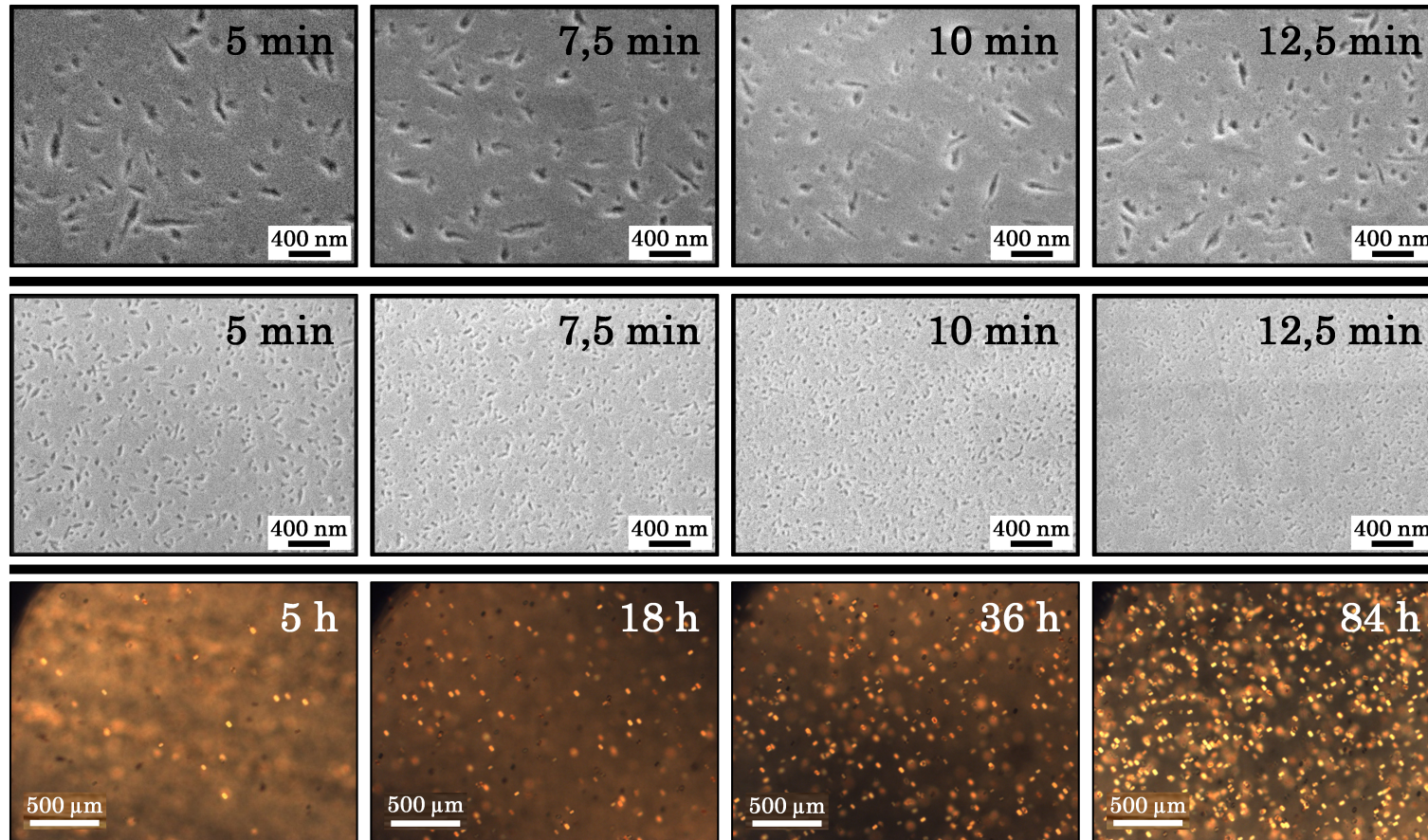
### 5.3.3. Kristallanzahldichten

Abbildung 5.16 zeigt den zunehmenden Anteil der geätzten Strukturen mit längerer Haltezeit bei  $T_{\text{KB}} = 792 \text{ K}$  (Z0, obere Reihe),  $T_{\text{KB}} = 851 \text{ K}$  (Z8, mittlere Reihe) und die Zunahme des Anteils an Kristallen mit längerer Haltezeit bei  $T_{\text{KB}} = 733 \text{ K}$  (Z0P0, untere Reihe) nach den entsprechenden Entwicklungsstufen. Es sei darauf hingewiesen, dass hier die Metasilicat-Keimbildung betrachtet wird.

Neben dem mit der Zeit zunehmenden Anteil an geätzten Strukturen kann weiterhin festgestellt werden, dass die Anzahl dieser in Z8 bei jeder Keimbildungszeit bedeutend größer, die Größe jedoch deutlich kleiner ist als in Z0.

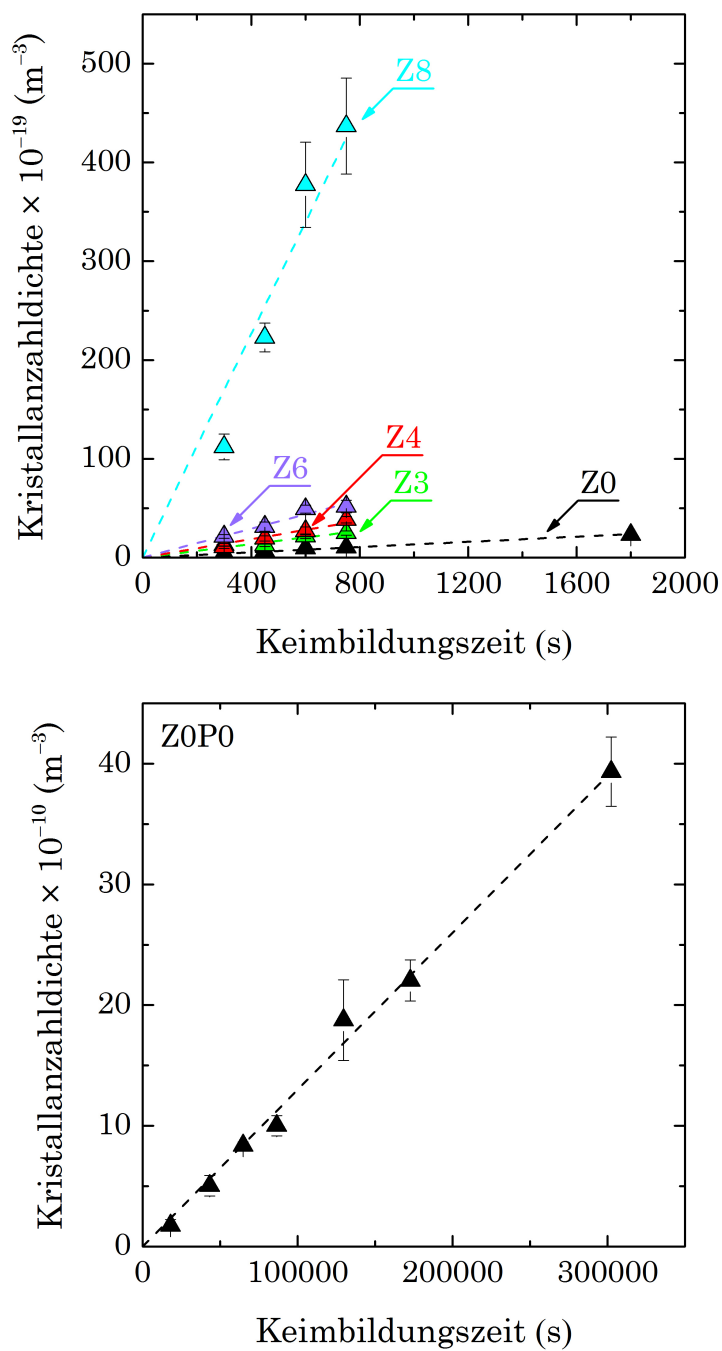
In beiden Fällen (REM und OM) wurde die Kristallanzahldichte mittels Auszählen bestimmt. Dabei wurde angenommen, dass sich bei den REM-Aufnahmen in jeder geätzten Struktur nur ein einzelner  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Kristall befindet. Mittels Gleichung (22) wurde die Größe der geätzten Strukturen berechnet, um die gezählte Kristallanzahl auf ein Volumen beziehen zu können. Dieser Zwischenschritt ist für die Bestimmung von  $N_V$  für Z0P0 nicht notwendig. Abbildung 5.17 zeigt das Ergebnis dieser Vorgehensweise für die Keimbildungstemperaturen bei etwa  $T_{\text{max}}$ .





**Abbildung 5.16:**

Anzahl der geätzten Strukturen in Abhängigkeit von der Haltezeit bei der Keimbildungstemperatur; obere und mittlere Reihe: REM-Aufnahmen von Z0 ( $T_{\text{KB}} = 792 \text{ K}$ , Entwicklung:  $T = 883 \text{ K}$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ) und Z8 ( $T_{\text{KB}} = 851 \text{ K}$ , Entwicklung:  $T = 923 \text{ K}$ ,  $t = 5 \text{ min}$ ) nach  $t = 5, 7,5, 10$  und  $12,5 \text{ min}$  (Probenquerschnitte geschliffen, poliert, mittels HF mit Massenanteil = 0,5 % für  $t = 8 \text{ s}$  geätzt und mit Au bedampft) und untere Reihe: Querschnittsaufnahmen mittels optischer Mikroskopie von Z0P0 nach  $t = 5, 18, 36$  und  $84 \text{ h}$  bei  $T = 733 \text{ K}$  (Entwicklung:  $T = 933 \text{ K}$ ,  $t = 10 \text{ min}$ ).



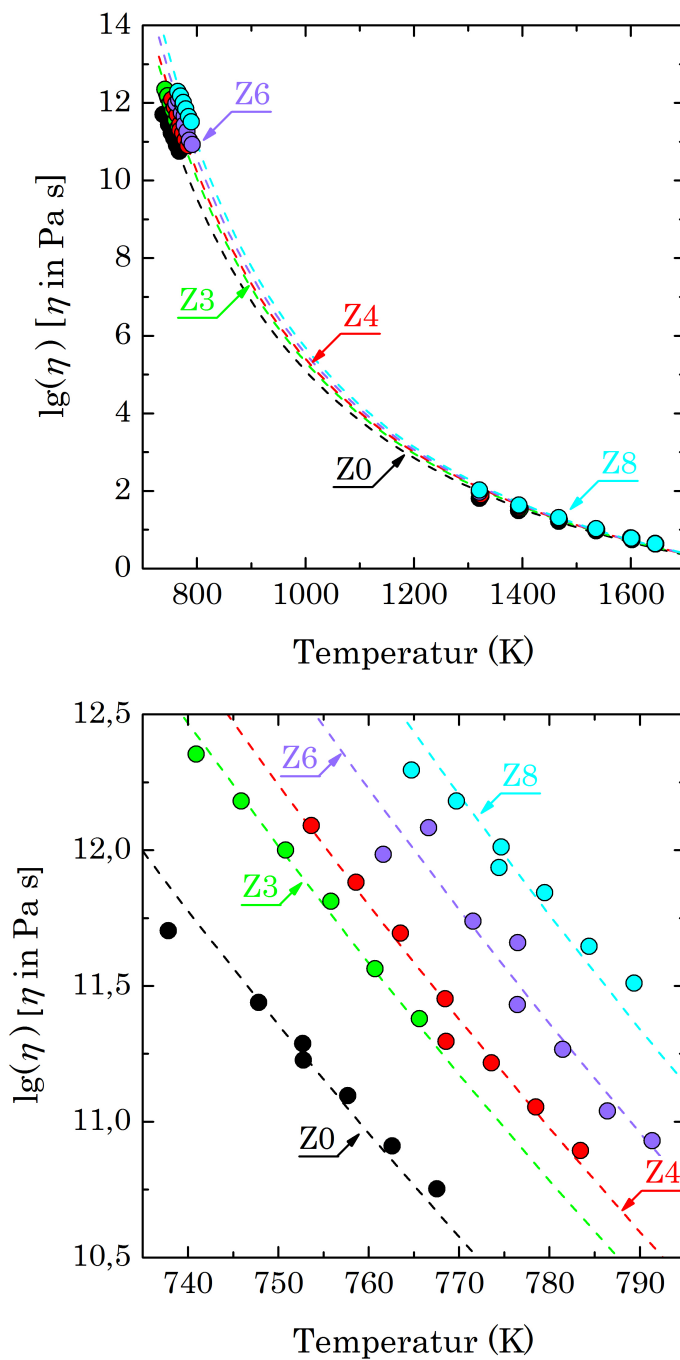
**Abbildung 5.17:**

Kristallanzahldichten in Abhängigkeit von der Keimbildungszeit bei  $T_{\text{KB}} \approx T_{\text{max}}$ ; oben: Z0–Z8 und unten: Z0P0. Die Fehlerbalken entsprechen den 0,95-Konfidenzintervallen aus der Analyse von 10 (Z0–Z8) und 5 (Z0P0) Stellen auf den Proben.

Die Auftragung von  $N_v$  in Abhängigkeit von der Keimbildungszeit zeigt für alle Gläser einen linearen Zusammenhang. Da die Induktionszeit vernachlässigbar klein zu sein scheint, kann die stationäre Keimbildungsrate im Volumen  $I_v$  direkt aus der Steigung der Kurven berechnet werden. Dabei wird deutlich, dass  $I_v$  mit steigenden  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt zunimmt (Abbildung 5.17, oben) und Z0P0 eine um Größenordnungen niedrigere Keimbildungsrate als bei Z0 aufweist (Abbildung 5.17, unten). Wie bereits erwähnt, wurde für die Gläser Z3–Z8 jeweils eine weitere Kristallanzahldichte bei einer anderen Temperatur ( $T \neq T_{\text{max}}$ ) ermittelt. Diese betragen  $N_v = (11,1 \pm 1,6) \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  für Z3 ( $T_{\text{KB}} = 772 \text{ K}$ ),  $N_v = (9,0 \pm 1,5) \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  für Z4 ( $T_{\text{KB}} = 773 \text{ K}$ ),  $N_v = (23,1 \pm 3,4) \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  für Z6 ( $T_{\text{KB}} = 792 \text{ K}$ ) und  $N_v = (27,9 \pm 4,0) \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  für Z8 ( $T_{\text{KB}} = 797 \text{ K}$ ), wobei sich die Fehler zu den 0,95-Konfidenzintervallen aus der Analyse von 10 Stellen auf den Proben ergeben.

#### 5.3.4. Viskosität

Um die Keimbildung des Metasilicates mit der Beweglichkeit des Netzwerkes zu korrelieren, wurden die Viskositäten der Gläser Z0–Z8 im Tief- und Hochtemperaturbereich gemessen. Abbildung 5.18, oben zeigt den vollständigen Viskositätsbereich der Gläser. Insbesondere die vergrößerte Darstellung des Tief-Temperaturbereichs in Abbildung 5.18, unten zeigt, dass die Viskosität mit steigendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt um etwa 1,5 Größenordnungen zwischen Z0 und Z8 zunimmt. Die gestrichelten Kurven sind die mittels der MYEGA-Gleichung (10) [50] berechneten Viskositätskurven. Danach betragen die Glasübergangstemperaturen und die Fragilitäten der Gläser  $T_g = 735 \text{ K}$  und  $F = 32,4$  (Z0),  $T_g = 750 \text{ K}$  und  $F = 33,1$  (Z3),  $T_g = 755 \text{ K}$  und  $F = 33,3$  (Z4),  $T_g = 765 \text{ K}$  und  $F = 33,8$  (Z6) und  $T_g = 775 \text{ K}$  und  $F = 34,3$  (Z8). Es sei darauf aufmerksam gemacht, dass aufgrund dieser Bestimmung  $T_g > T_f$  ist. Dies scheint nicht konsistent zu sein und die Ursache hierfür liegt in der Bestimmungsmethode von  $T_f$ . So wurde letztere über den Onset des Glasübergangs ermittelt. Wäre  $T_f$  allerdings über den Wendepunkt der Glasübergangsstufe ermittelt worden, dann wäre  $T_g < T_f$ . Die Zunahme der Fragilitätswerte zeigt, dass  $\text{ZrO}_2$  dazu beiträgt, die Struktur der Schmelze weniger stabil werden zu lassen.



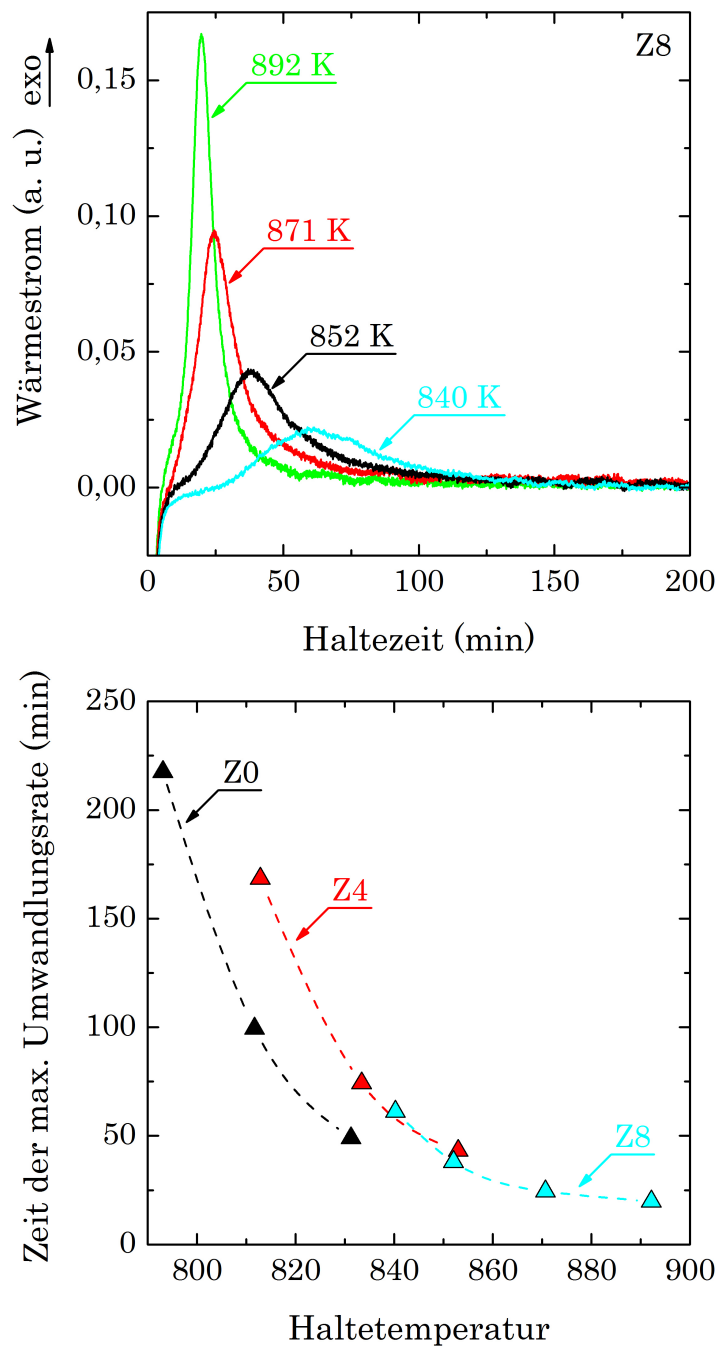
**Abbildung 5.18:**

Logarithmus der Viskosität in Abhängigkeit der Temperatur der Gläser Z0–Z8; oben: vollständiger Viskositätsbereich und unten: vergrößerte Darstellung des Tief-Temperaturbereichs (Daten aus [221]). Die gestrichelten Kurven wurden mittels der MYEGA-Gleichung [50] erstellt.

### 5.3.5. Isotherme Experimente zur Bestimmung der Kristallwachstumsrate

Um die Wachstumsraten für das Metasilicat aus den DSC-Signalen abschätzen zu können, wurden Z0, Z4 und Z8 im Temperaturbereich der Überlappung von Keimbildung und Kristallwachstum einer isothermen Temperung unterzogen. Die sich während der Kristallisation entwickelnden isothermen DSC-Signale sind am Beispiel von Z8 in Abbildung 5.19, oben dargestellt.

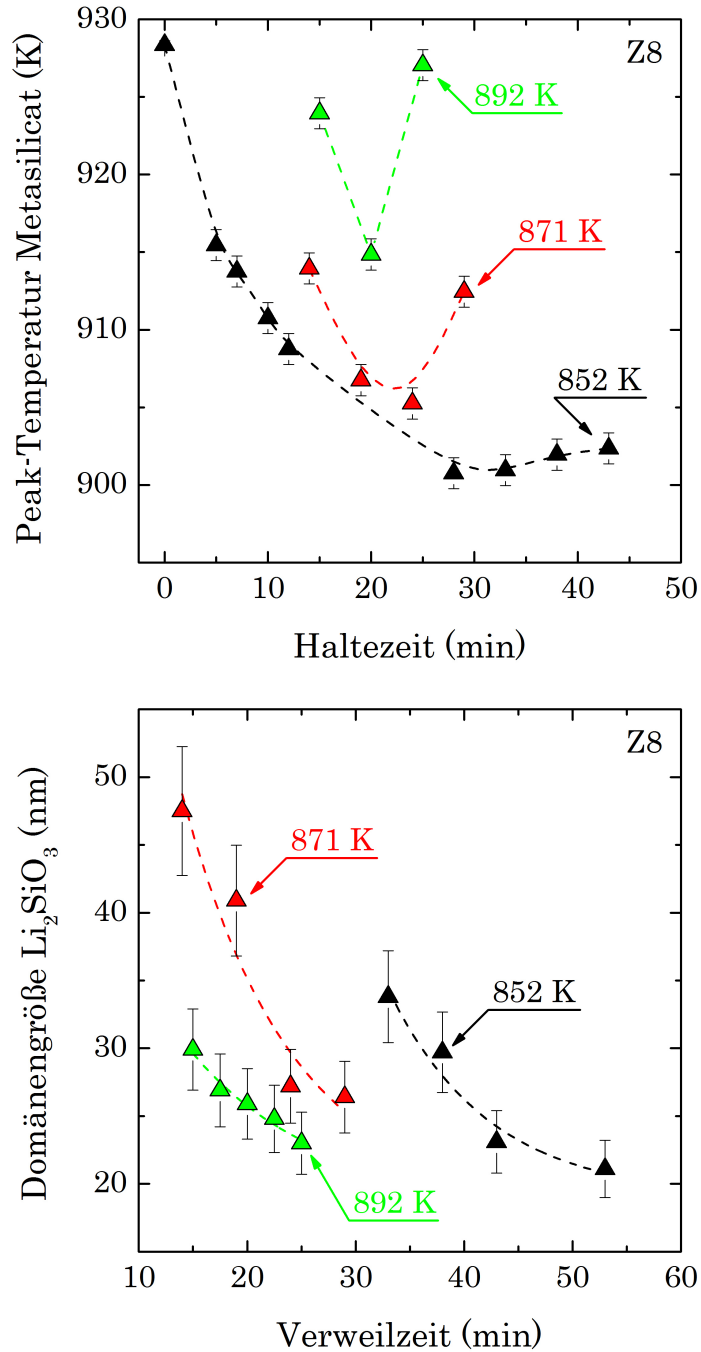
Die Signale zeigen im Vergleich zu L3 bei der gleichen Aufheizrate (d. h.  $h' = 50 \text{ K min}^{-1}$ ) zur Haltetemperatur Kristallisationspeaks, die auf eine Volumenkristallisation schließen lassen (siehe Abbildung 3.3). Dabei wird deutlich, dass die Signale ebenso wie bei L3 (Abbildung 5.6, unten) mit sinkender Haltetemperatur niedriger und breiter werden. Des Weiteren kann festgestellt werden, dass die Zeit der maximalen Umwandlungsrate  $t_{\max}$  während der Temperung im Überlappungsbereich mit steigender Temperatur abnimmt. Das gleiche Ergebnis ergibt sich auch für Z0 und Z4 (Abbildung 5.19, unten). Es sei darauf hingewiesen, dass  $t_{\max}$  über den Nulldurchgang der ersten Ableitung des DSC-Signals ermittelt wurde. Abbildung 5.19, unten zeigt deutlich, dass die Temperatur zur Erzeugung eines Signals mit zunehmendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt zunimmt. D. h. neben dem Verschiebung der Keimbildungsraten-ähnlichen Marotta-Kurven (Abbildung 5.12, oben) verschiebt sich auch der Überlappungsbereich zu höheren Temperaturen mit zunehmendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt.



**Abbildung 5.19:**

Zeit der maximalen Umwandlungsrate  $t_{\max}$  während der Temperung im Überlappungsbereich; oben: DSC-Signale am Beispiel von Z8 und unten:  $t_{\max}$  in Abhängigkeit der Haltetemperatur für Z0, Z4 und Z8. Die Fehler betragen etwa Symbolgröße. Die gestrichelten Kurven dienen als visuelle Führung.

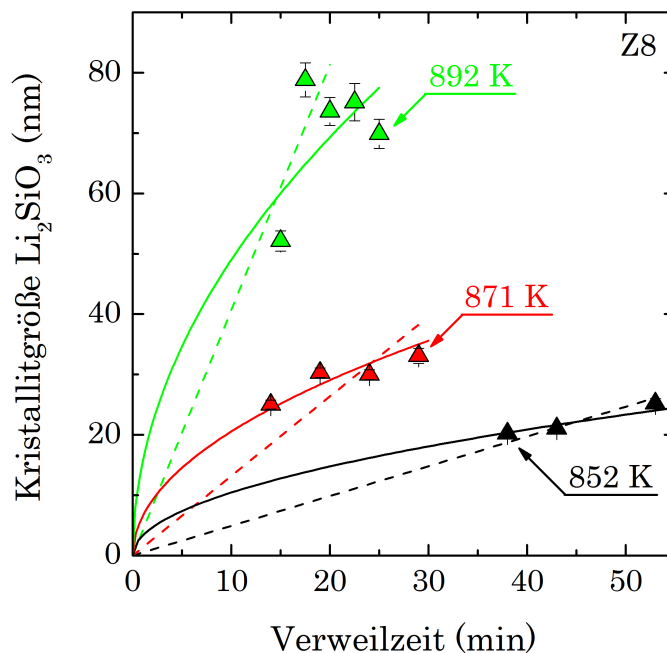
Zur Klärung der Bedeutung von  $t_{\max}$  wurde am Beispiel von Z8 zum einen  $T_{P1}$  nach verschiedenen Haltezeiten bestimmt (Abbildung 5.20, oben). Zum anderen wurden Proben von Z8 bei drei verschiedenen Temperaturen ausgelagert und die Domänengrößen mittels XRD gemessen (Abbildung 5.20, unten).



**Abbildung 5.20:**

Bedeutung von  $t_{\max}$  (Z8 als Beispiel); oben:  $T_{P1}$  in Abhängigkeit von der Haltezeit und unten: Domänengrößen in Abhängigkeit von der Verweilzeit der Proben im Ofen. Die gestrichelten Kurven dienen als visuelle Führung.

Bei der Betrachtung von Abbildung 5.20, oben wird deutlich, dass sich  $T_{P1}$  bis etwa  $t_{\max}$  zu niedrigeren Werten verschiebt, um danach wieder anzusteigen. Dies ist ein Hinweis darauf, dass bis  $t_{\max}$  in diesen Gläsern noch Keimbildung stattfindet. Dabei ist der Effekt für  $T \gg T_{\max}$  (d. h.  $T = 871$  und  $892$  K) viel deutlicher zu sehen als bei  $T \approx T_{\max}$  ( $= 852$  K). Es wird vermutet, dass bei  $T_{\max}$  eine Sättigung bezüglich  $N_V$  schneller erreicht wird als bei  $T \gg T_{\max}$ . Die Messung der Domänengrößen an monolithischen Proben von Z8 (Abbildung 5.20, unten) bestätigt die Vermutung, dass bis  $t_{\max}$  Keimbildung stattfindet. Dabei wurden die XRD-Proben ebenso lang getempert wie die Proben zur Bestimmung von  $T_{P1}$  im DSC-Experiment. Die Domänengröße nimmt für jede Haltetemperatur noch nach  $t_{\max}$  weiterhin ab. Dies kann entweder auf eine kontinuierliche Keimbildungsrate, die eine große Anzahl an kleinen Kristallen verursacht und damit die Kristallwachstumsrate dominiert und/oder auf ein diffusives Kristallwachstum zurückgeführt werden. Um dies zu überprüfen, wurden die im XRD analysierten Proben mit dem REM untersucht. Die Dimensionen der 50 (in 25 REM-Aufnahmen) größten Kristalle sind in Abbildung 5.21 in Abhängigkeit von der Verweilzeit der Proben im Ofen dargestellt.



**Abbildung 5.21:**

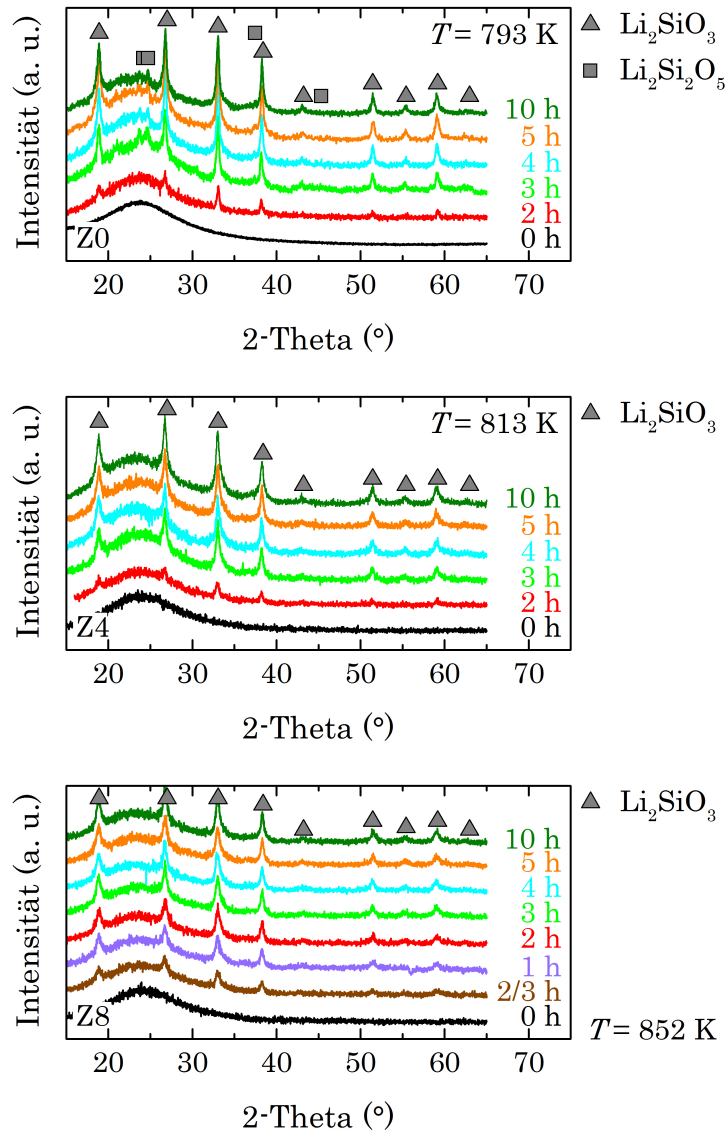
Kristallitgröße in Abhängigkeit von der Verweilzeit im Ofen. Die gestrichelten Kurven sind die besten linearen Anpassungen unter der Annahme einer vernachlässigbar kleinen Induktionszeit. Die durchgezogenen Linien zeigen die besten Anpassungen in Form von wurzelabhängigen Funktionen. Die Fehler entsprechen den 0,95-Konfidenzintervallen aus der Bestimmung der Größe der 50 größten geätzten Strukturen.



Zunächst ist Abbildung 5.21 zu entnehmen, dass die Kristalle mit zunehmender Verweilzeit bei  $T = 852$  und  $871$  K größer werden. Im Fall einer Haltetemperatur von  $T = 892$  K hingegen zeigt sich ab einer 20-minütigen Verweilzeit ein deutlicher Abfall der Kristallitgröße. Ab diesem Zeitpunkt scheint das Kristallwachstum eine Sättigung zu erreichen. Die gestrichelten Kurven sind die besten linearen Anpassungen unter der Annahme einer vernachlässigbar kleinen Induktionszeit. Dabei ist zu beachten, dass die Datenpunkte ab  $t = 20$  min für  $T = 892$  K im Fit nicht berücksichtigt werden. Da die Steigung dieser Kurven mit zunehmender Temperatur größer werden, muss  $U$  zunehmen, insbesondere  $U = 0,5 \text{ nm min}^{-1}$  ( $T = 852$  K),  $U = 1,3 \text{ nm min}^{-1}$  ( $T = 871$  K) und  $U = 4,1 \text{ nm min}^{-1}$  ( $T = 892$  K). Werden die Ergebnisse unter Berücksichtigung einer Wurzel-Zeit-Abhängigkeit angepasst, ergeben sich die durchgezogenen Linien. Für die Anpassung wurde eine Funktion der Form  $r_e = \text{Konstante} \cdot t^{1/2}$  mit  $3,3 \text{ nm min}^{-1/2}$  ( $T = 852$  K),  $6,5 \text{ nm min}^{-1/2}$  ( $T = 871$  K) und  $15,5 \text{ nm min}^{-1/2}$  ( $T = 892$  K) als Konstanten.

### 5.3.6. Lithiummetasilicat-Kristallisation

Wie oben bereits gezeigt wurde, können die  $\text{ZrO}_2$ -haltigen Gläser bei  $T \approx T_{\text{max}}$  und längeren Haltezeiten bereits kristallisieren. Um die Entwicklung der Metasilicat-Kristallisation, d. h. den kristallinen Anteil während einer isothermen Wärmebehandlung zu untersuchen, wurden Z0, Z4 und Z8 bei jeweils  $T = 793$ ,  $813$  und  $852$  K getempert und die Pulver ( $D_{90} < 125 \mu\text{m}$ , mit  $D_{90}$  als Wert in der Korngrößenverteilung, bei dem 90 % der Partikel kleiner sind als dieser Wert) mittels XRD analysiert. Abbildung 5.22 zeigt die entsprechenden Diffraktogramme in Abhängigkeit von der Verweilzeit der Proben im Ofen. Ausgehend vom röntgenamorphen Ausgangsglas zeigen die sich entwickelnden kristallinen Phasen mit zunehmender Verweilzeit ausgeprägtere Reflexe. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass beim Z0 im Gegensatz zu Z4 und Z8 neben dem Metasilicat parallel ein kleiner Anteil Disilicat entsteht. D. h.  $\text{ZrO}_2$  unterdrückt die Disilicatbildung in Z4 und Z8 bei  $T \approx T_{\text{max}}$ .

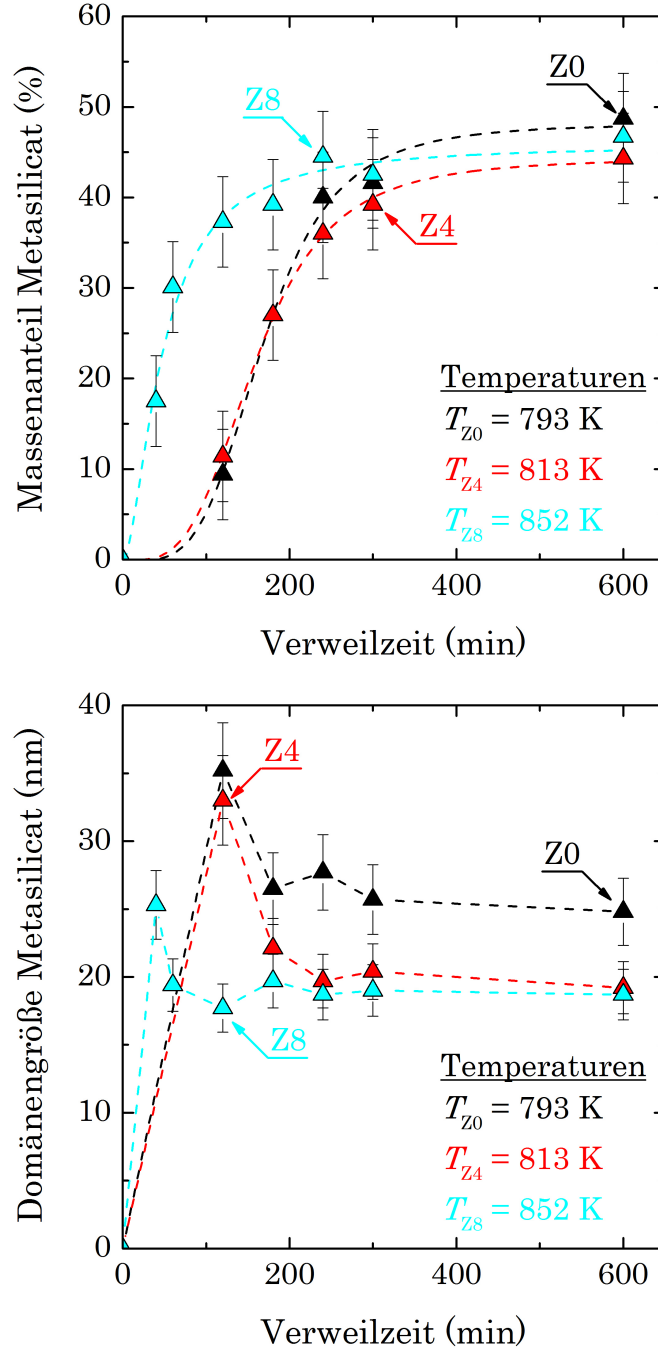


**Abbildung 5.22:**

Diffraktogramme der sich entwickelnden Phasen bei  $T \approx T_{\max}$  in Abhängigkeit der Verweilzeit der Proben im Ofen; oben: Z0 bei  $T = 793 \text{ K}$ , Mitte: Z4 bei  $T = 813 \text{ K}$  und unten: Z8 bei  $T = 852 \text{ K}$  (Daten für Z0 und Z4 aus [221]).

Die Auftragung des kristallinen Anteils von Lithiummetasilicat in Abhängigkeit der Verweilzeit bestätigt den Eindruck der Diffraktogramme in Abbildung 5.22, d. h. der kristalline Massenanteil steigt mit zunehmender Verweilzeit (Abbildung 5.23, oben). Es wird außerdem deutlich, dass die Kristallisation durch  $\text{ZrO}_2$  begünstigt wird. Z8 weist bereits bei kleinen Verweilzeiten ( $t = 40 \text{ min}$ ) schon einen kristallinen Massenanteil von 18 % gegenüber Z0 und Z4 mit höchstens 1 % auf. Die Kurve für Z8 steigt also wesentlich schneller an als bei Z0 und Z4. Zu längeren Verweilzeiten jedoch zeigt Z8 keinen größeren kristallinen Anteil als Z0 und Z4.

Vielmehr erreichen die Kurven bei  $t = 10$  h eine Sättigung und die kristallinen Anteile sind im Rahmen der Fehler für diese drei Zusammensetzungen gleich.



**Abbildung 5.23:**

Quantitative XRD-Analyse der zu verschiedenen Verweilzeiten bei  $T \approx T_{\max}$  getemperten Gläser Z0, Z4 und Z8; oben: Massenanteil Metasilicat (Daten für Z0 und Z4 aus [221]) und unten: Domänengröße Metasilicat.

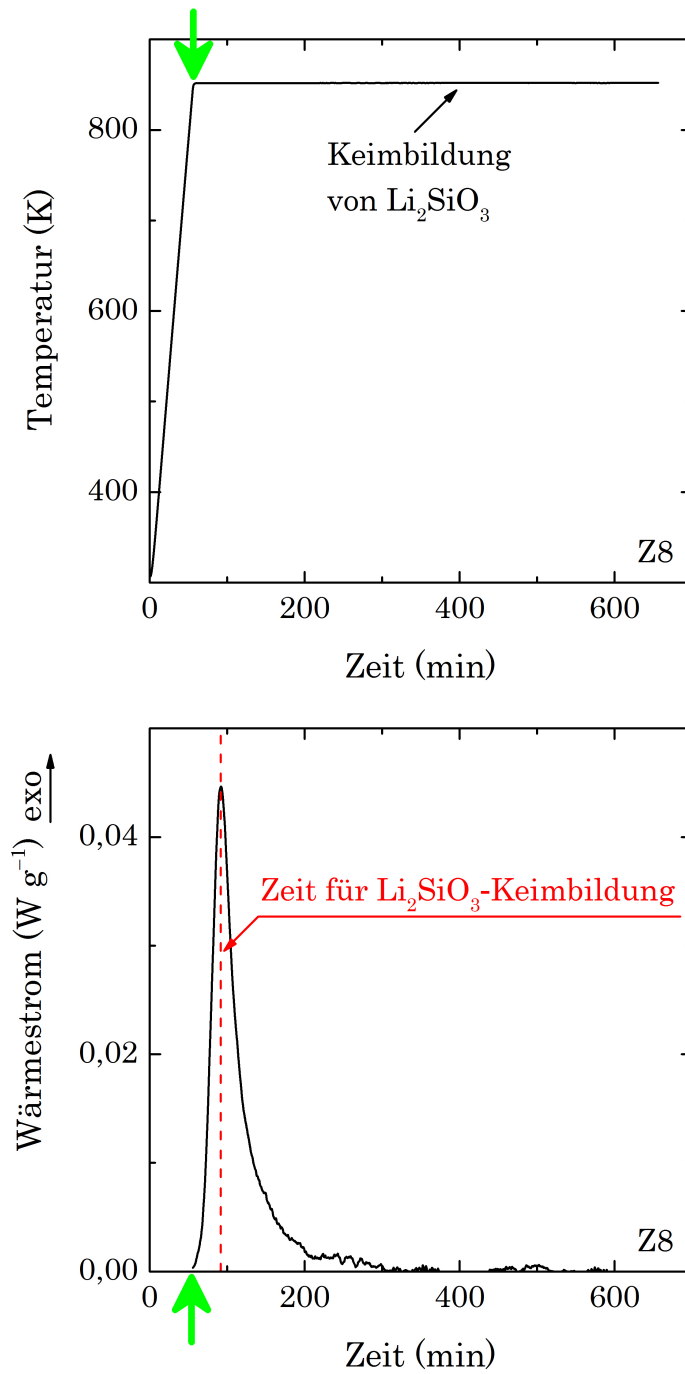
Die Domänengrößen der Metasilicat-Phase (Abbildung 5.23, unten) zeigen in je-

dem Glas zunächst einen starken Anstieg, da aus der amorphen Phase aufgrund der Wärmebehandlung Kristalle entstehen. Anschließend nehmen die Domänengrößen mit zunehmender Verweilzeit ab und zeigen, ebenso wie die kristallinen Massenanteile, eine Sättigung bei  $t = 10$  h. Dieser Abfall bestätigt die oben getroffene Annahme, dass aufgrund der Keimbildung zunächst kontinuierlich neue kleine Kristalle entstehen und sich die Größenverteilung letzterer zu kleineren Werten verschiebt. Es sei erwähnt, dass die Domänengrößen von Z8 aus den Abbildungen 5.20 und 5.23 (jeweils unten) für  $T = 852$  K gut zusammen passen (wird nicht gezeigt).

### 5.3.7. Gefüge-Einstellung

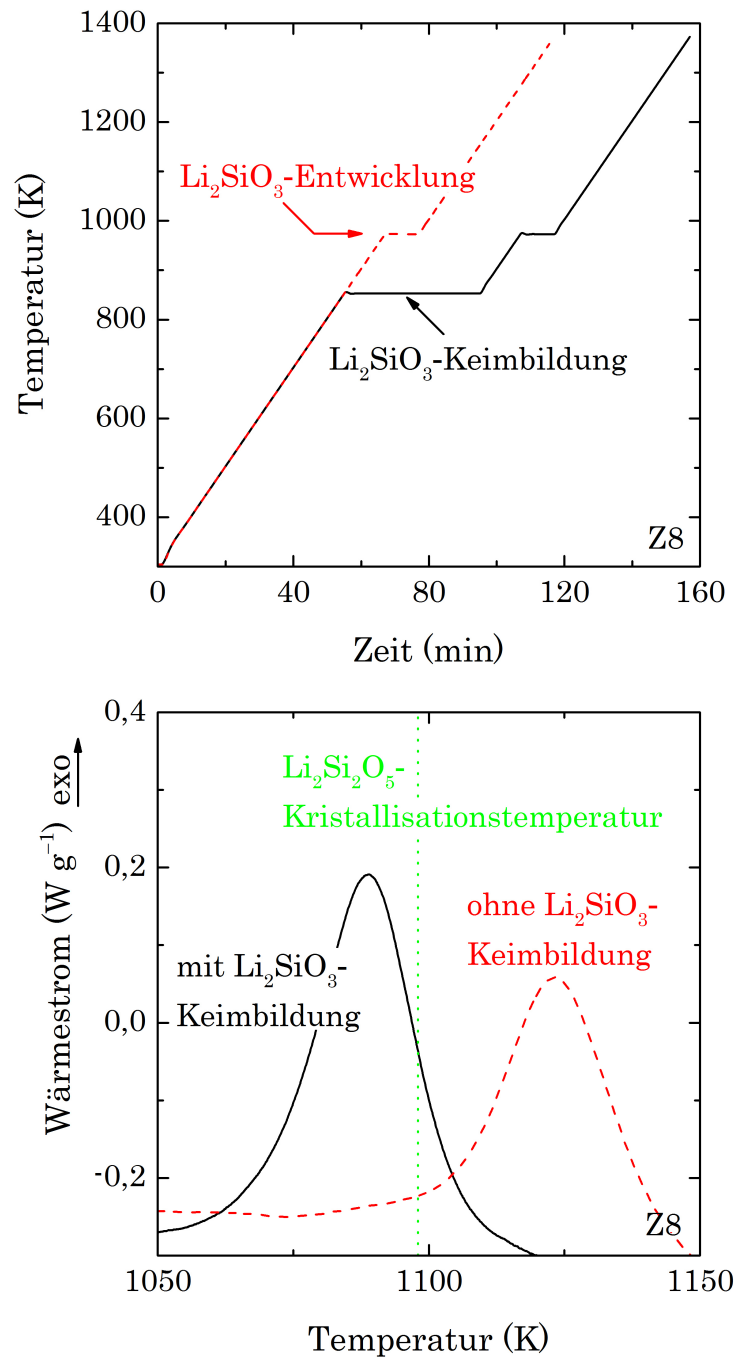
Im Folgenden soll eine Vorgehensweise erläutert werden, die es ermöglicht, Temperaturen und Zeiten mittels DSC zu erfassen, um charakteristische Gefüge in den Gläsern Z0, Z4 und Z8 einzustellen. Die Erläuterung zum Einstellen eines Gefüges erfolgt am Beispiel von Z8 sowohl für das Metasilicat als auch für das Disilicat. Ziel soll es sein, zwei extreme Gefüge einzustellen. Dabei betragen die Aufheizraten in allen Messungen  $h' = 10$  K min<sup>-1</sup>. Zunächst soll die Keimbildungsstufe festgelegt werden. Dazu wird Z8 auf  $T \approx T_{\max}$  geheizt (Abbildung 5.24, oben). Das Maximum im entsprechenden isothermen DSC-Signal (Abbildung 5.24, unten), d. h.  $t_{\max}$  wird als Zeit für diese Stufe gewählt.

Im weiteren Verlauf des Aufheizens nach der Keimbildungsstufe ( $T_{\text{KB}}$  und  $t_{\max}$ ) zeigte sich bei allen Gläsern eine Kristallisation von Rest-Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (Abbildung F.9 im Anhang). Um die vollständige Kristallisation von Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> zu gewährleisten, wurde eine Entwicklungsstufe für das Metasilicat bei  $T = 973$  K für jedes Glas angesetzt. Da ein Kristallisationspeak des Restmetasilicates auch noch nach  $t = 10$  h bei  $T \approx T_{\max}$  detektiert werden konnte (wird nicht gezeigt), wird angenommen, dass Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> eher ein diffusives als ein lineares Kristallwachstum zeigt (siehe Abbildung 5.21).

**Abbildung 5.24:**

Bestimmung der für die Metasilicat-Keimbildungsstufe notwendigen Zeit am Beispiel von Z8; oben: Temperaturprogramm und unten: DSC-Signal der Isothermen. Die grünen Pfeile kennzeichnen den Beginn der isothermen Stufe.

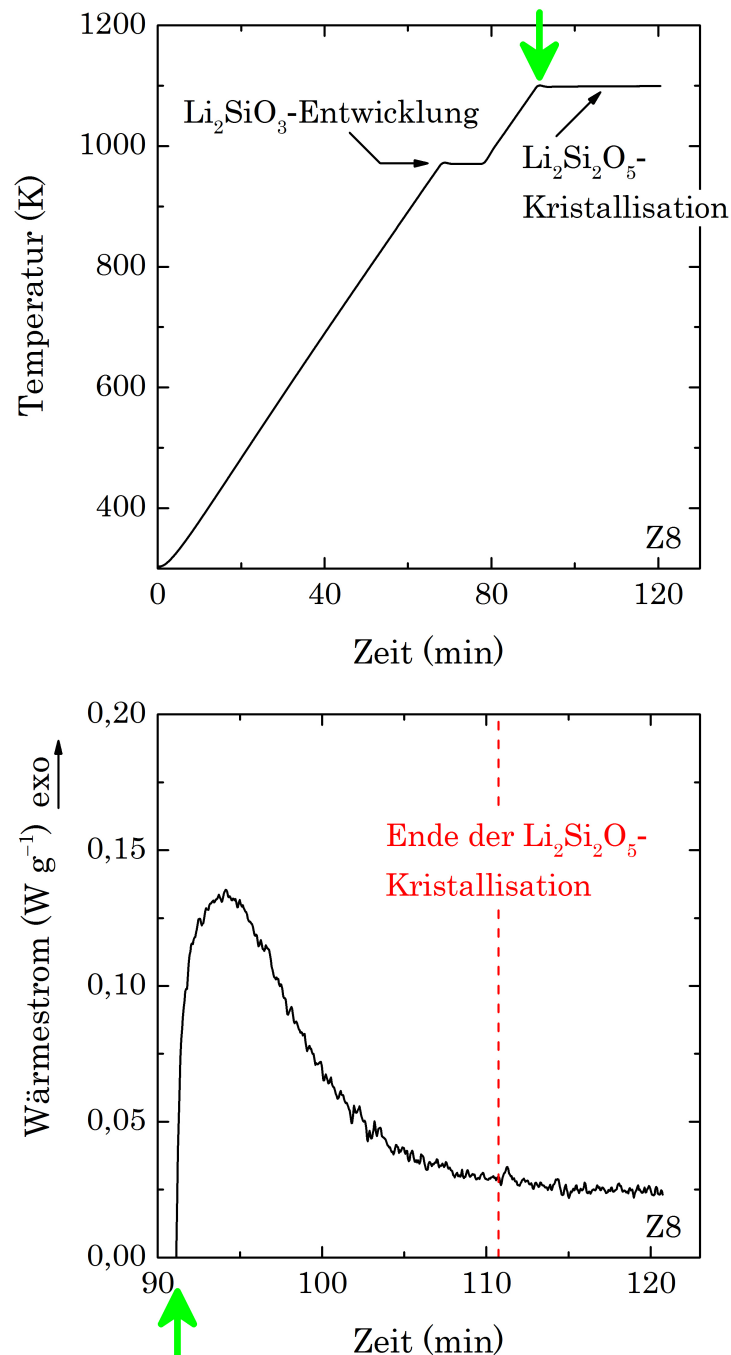
Im nächsten Schritt soll die Temperatur für die Disilicat-Kristallisation festgelegt werden. Um zwei möglichst extreme Gefüge zu erreichen, wurden zwei Proben folgendermaßen verschiedenartig wärmebehandelt. Eine Probe wurde zunächst keimgebildet, wie eben beschrieben (Abbildung 5.24), und danach zur vollständigen Kristallisation des Metasilicates auf der Entwicklungsstufe getempert (schwarze durchgezogene Linie in Abbildung 5.25, oben). Bei der anderen Probe wurde nur die Entwicklungsstufe für das Metasilicat unter Auslassen der Keimbildungsstufe eingesetzt (rote gestrichelte Linie in Abbildung 5.25, oben). Das weitere Aufheizen nach der Metasilicat-Kristallisation verursacht schließlich unterschiedliche Disilicat-Kristallisationspeaks.

**Abbildung 5.25:**

Festlegung der Disilicat-Kristallisationstemperatur am Beispiel von Z8; oben: Temperaturprogramm und unten: DSC-Signal der Isochronen ( $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$ ) nach der Metasilicat-Entwicklungsstufe.

Abbildung 5.25, unten zeigt die sich entsprechend der Wärmebehandlung entwickelnden Kristallisationspeaks des Disilicates. Dabei wird deutlich, dass die Kristallisation unter Auslassen der Keimbildungsstufe wesentlich später stattfindet. Dies bestätigt die Experimente zur Bestimmung von  $T_{\max}$  des Disilicates. Da für  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  kein  $T_{\max}$  ermittelt werden konnte, hängt die Disilicat-Kristallisation stark von der Metasilicat-Kristallisation ab. Die unterschiedlichen  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Gefüge führen demnach zu einem unterschiedlichen Kristallisationsverhalten des Disilicates. Um möglichst gleiche kristalline Anteile zum Vergleich der Gefüge zu erhalten, wird die gleiche Temperatur zur Kristallisation des Disilicates für beide Programme verwendet. Dies ist in Abbildung 5.25, unten als grüne gepunktete Linie dargestellt. Im letzten Schritt muss für die Disilicat-Kristallisationsstufe eine Zeit ermittelt werden. Dazu wurde eine Probe, die vorher nur die Metasilicat-Entwicklungsstufe erfahren hat, auf die Temperatur der Disilicat-Stufe geheizt (Abbildung 5.26, oben) und das isotherme Signal detektiert (Abbildung 5.26, unten). Die Zeit zur Disilicat-Kristallisation entspricht jener, bei der die Wärmeentwicklung eine Sättigung erreicht. Die Kristallisation ist abgeschlossen (rote gestrichelte Linie in Abbildung 5.26, unten).

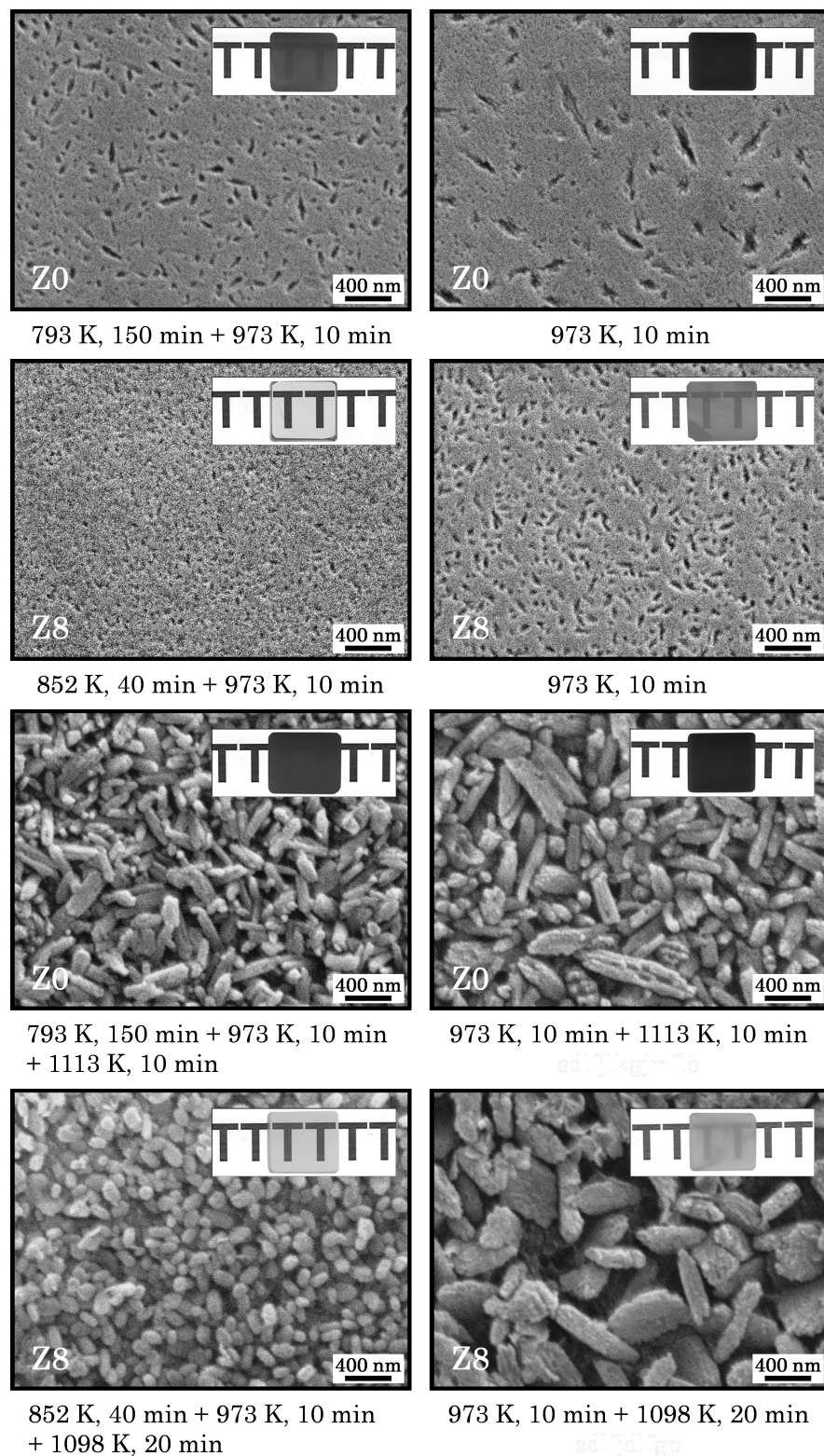


**Abbildung 5.26:**

Bestimmung der für die Disilicat-Kristallisation notwendigen Zeit am Beispiel von Z8; oben: Temperaturprogramm und unten: DSC-Signal der Isothermen. Die Kristallisation ist abgeschlossen, wenn das Signal eine Sättigung erreicht. Die grünen Pfeile zeigen den Beginn der isothermen Stufe der Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Kristallisation.

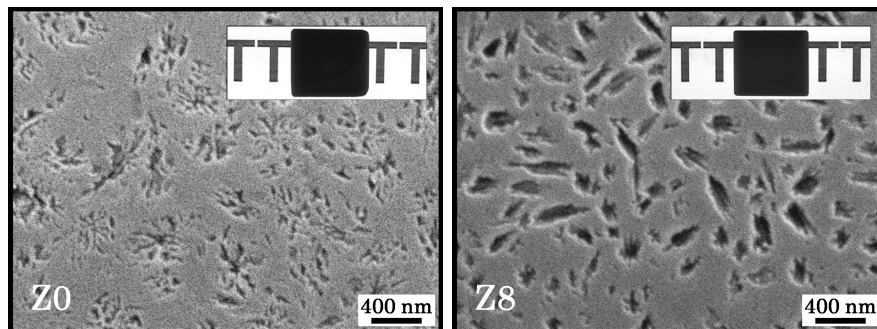
Um die teilweise recht zeitintensiven Keimbildungsstufen zu verkürzen, wurden außerdem Messungen durchgeführt, bei denen die Zeit dieser Stufe so weit reduziert wurde bis sich der Disilicat-Kristallisationspeak nicht mehr zu niedrigeren Temperaturen verschiebt (Abbildung F.10 im Anhang). Diese Zeit wurde dann ebenfalls (neben  $t_{\max}$ ) für die nachfolgenden Temperungen verwendet.

Das Ergebnis der eben beschriebenen Vorgehensweise zur Bestimmung des Temperaturprogramms für die Einstellung charakteristischer Gefüge ist in Tabelle 4.2 zusammengefasst. Entsprechend dieser Temperaturen und Zeiten wurden Proben getempert und untersucht. An dieser Stelle sei erwähnt, dass sich Z4 und Z8 aufgrund zu hoher Spannungen nicht zu den geforderten Probekörpern verarbeiten ließen und daher für  $t = 60$  min bei  $T_f$  gekühlt wurden. Um sicherzustellen, dass die Gläser während dieses Schrittes nicht keimbilden, wurden DSC-Messungen durchgeführt (Abbildung F.11 im Anhang). Abbildung 5.27 zeigt einige Beispiele der nach Tabelle 4.2 wärmebehandelten Proben in Form von Gefügebildern (REM-Aufnahmen) und Photographien für den optischen Eindruck. Zur Orientierung in der Abbildung sei folgendes gesagt: Die in der linken Spalte gezeigten REM-Aufnahmen zeigen die Gefügebilder mit Keimbildungsstufe, die in der rechten Spalte ohne Keimbildungsstufe. Unter dem jeweiligen Bild steht das Temperaturprogramm, das diese Probe erfahren hat. Die oberen vier Aufnahmen zeigen die Metasilicat-Gefüge von Z0 und Z8, die unteren vier Bilder die entsprechenden Disilicat-Gefüge. Oben rechts in jeder REM-Aufnahme ist der optische Eindruck der Proben abgebildet.

**Abbildung 5.27:**

Gefügebilder und optischer Eindruck (Probenbreite  $\approx 12$  mm, Probendicke  $\approx 6$  mm) einiger der getemperten Proben. Unter dem jeweiligen Bild steht das Temperaturprogramm ( $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  zwischen jeder Stufe). In der linken Spalte sind die Gefügebilder mit Keimbildungsstufe und in der rechten Spalte ohne Keimbildungsstufe dargestellt. Die oberen vier Aufnahmen zeigen das Metasilicat-Gefüge und die unteren vier Bilder das entsprechende Disilicat-Gefüge. Die Proben wurden für die REM-Aufnahmen geschliffen, poliert, mittels HF geätzt (Metasilicat: Massenanteil = 0,5 %,  $t = 8$  s und Disilicat: Massenanteil = 40 % als Dampf,  $t = 30$  s) und mit Au bedampft.

Bei der Betrachtung dieser Bilder ist zunächst festzustellen, dass sowohl die Meta- als auch die Disilicat-Kristalle kleiner werden, wenn die Proben einer zusätzlichen Keimbildungsstufe ausgesetzt werden. Des Weiteren nimmt die Kristallitgröße sowohl für das Meta- als auch das Disilicat-Gefüge mit zunehmendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt ab, wie oben bereits erwähnt wurde. Stattdessen vergrößert sich jedoch die Anzahl an Kristallen drastisch mit zunehmendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt und bestätigt damit die ermittelten Kristallanzahldichten (Abbildung 5.17, oben). Eine Ausnahme bildet hier das Disilicat-Gefüge des Z8 ohne Keimbildungsstufe. Der optische Eindruck der Proben zeigt zum einen den transluzenten Charakter der Proben, wenn diese eine zusätzliche Keimbildungsstufe erfahren haben. Zum anderen zeigt sich aber auch ein drastischer Anstieg der Transparenz, wenn der  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt erhöht wird. Wie oben erwähnt, wurden zusätzlich einige Proben in den vorgeheizten Ofen bei  $T = 973 \text{ K}$  ( $h' \approx 140 \text{ K min}^{-1}$ ) verbracht. Die entsprechenden REM-Aufnahmen von Z0 und Z8 sind in Abbildung 5.28 zu sehen. Auch hier nimmt die Kristallitgröße mit dem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt ab und die Anzahl der geätzten Strukturen zu. Der Vergleich zu den Proben, die mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  bis  $T = 973 \text{ K}$  aufgeheizt wurden (Abbildung 5.27, rechte Spalte, die oberen zwei Aufnahmen), zeigt eine Zunahme der Kristallitgröße und eine deutliche Verringerung der Transparenz mit zunehmender Heizrate. Es sei erwähnt, dass sich die Kristalle im Fall von Z0 (Abbildung 5.28, links) zu verzweigen scheinen.



**Abbildung 5.28:**

Gefügebilder und optischer Eindruck (Probenbreite  $\approx 12 \text{ mm}$ , Probendicke  $\approx 6 \text{ mm}$ ) der bei  $T = 973 \text{ K}$  für  $t = 10 \text{ min}$  ( $h' \approx 140 \text{ K min}^{-1}$ ) getemperten Proben; links: Z0 und rechts: Z8. Die Proben wurden für die REM-Aufnahmen geschliffen, poliert, mittels HF (Massenanteil = 0,5 %) für  $t = 8 \text{ s}$  geätzt und mit Au bedampft.

**Tabelle 5.2:**

Kristalliner Massenanteil ( $\alpha$ ), Domänengröße ( $\epsilon$ ) und Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich ( $\Gamma$ ) von Z0, Z4 und Z8. Die Fehler der Bestimmung liegen bei 5 % für  $\alpha$ , 10 % des Wertes für  $\epsilon$  und 1 % für  $\Gamma$ . Die Transmissionswerte wurden auf 6 mm dicke Proben korrigiert. Für  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  wurden die Werte der monoklinen und der orthorhombischen Struktur addiert. Die Heizrate zwischen den Temperstufen betrug  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

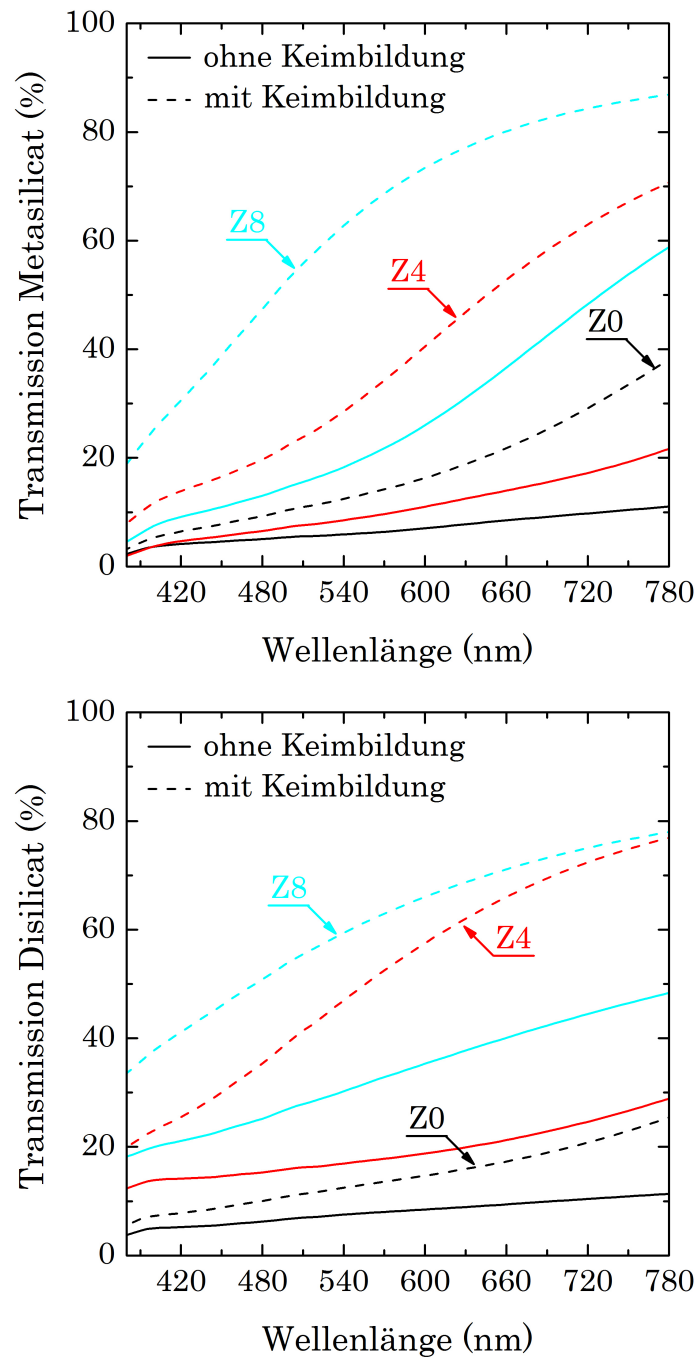
Glas	Temperaturprogramm	Phase	$\alpha$ (%)	$\epsilon$ (nm)	$\Gamma$ (%)
Z0	-	Glas	-	-	93
Z0	793 K, 150 min + 973 K, 10 min	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	40	33	14
Z0	793 K, 215 min + 973 K, 10 min	$\text{Li}_2\text{SiO}_3^*$	46	35	14
Z0	973 K, 10 min	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	44	38	6
Z0*	973 K, 10 min	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	40	83	3
Z0	793 K, 150 min + 973 K, 10 min + 1113 K, 10 min	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	73	77	12
Z0	793 K, 215 min + 973 K, 10 min + 1113 K, 10 min	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	69	78	13
Z0	973 K, 10 min + 1113 K, 10 min	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	89	85	8
Z4	-	Glas	-	-	93
Z4	813 K, 140 min + 973 K, 10 min	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	37	23	33
Z4	813 K, 160 min + 973 K, 10 min	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	32	24	32
Z4	973 K, 10 min	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	73	33	9
Z4*	973 K, 10 min	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	85	45	3
Z4	813 K, 140 min + 973 K, 10 min + 1103 K, 15 min	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	66	53	50
Z4	813 K, 160 min + 973 K, 10 min + 1103 K, 15 min	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	64	51	50
Z4	973 K, 10 min + 1103 K, 15 min	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5^{**}$	51	63	18
Z8	-	Glas	-	-	93
Z8	852 K, 40 min + 973 K, 10 min	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	66	22	65
Z8	973 K, 10 min	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	61	32	21
Z8*	973 K, 10 min	$\text{Li}_2\text{SiO}_3$	68	43	5
Z8	852 K, 40 min + 973 K, 10 min + 1098 K, 20 min	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5^{**}$	47	86	61
Z8	973 K, 10 min + 1098 K, 20 min	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5^{**}$	60	70	32

\*  $h' \approx 140 \text{ K min}^{-1}$

\*\*  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  oder  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$   
innerhalb des Fehlers

Tabelle 5.2 zeigt die Zusammenfassung der mittels XRD bestimmten kristallinen Massenanteile  $\alpha$  und die Domänengrößen  $\epsilon$  für die auf Grundlage der Ergebnisse aus den DSC-Experimenten getemperten Proben. Darin wird ersichtlich, dass  $\alpha$  für die Beurteilung der REM-Aufnahmen in den Abbildungen 5.27 und 5.28 nicht heran gezogen werden kann, da die Anteile nicht gleich sind. Es lässt sich jedoch keine Systematik in den Werten erkennen. Die Bestimmung von  $\epsilon$  bestätigt den Eindruck, den die REM-Aufnahmen geben. D. h. ohne Keimbildungsstufe werden die Domänen größer (insbesondere bei den Proben mit  $h' \approx 140 \text{ K min}^{-1}$ ) und mit zunehmendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt sinkt  $\epsilon$ .

Um den optischen Eindruck der Proben in den Abbildungen 5.27 und 5.28 quantitativ zu bewerten, wurden die Transmissionswerte im sichtbaren Wellenlängenbereich ermittelt. Die Spektren von einigen der oben gezeigten Proben sind beispielhaft in Abbildung 5.29 (oben: Metasilicat-Gefüge, unten: Disilicat-Gefüge) dargestellt. Diese Spektren bestätigen den optischen Eindruck, da zum einen die Transmission bei den Proben ohne Keimbildungsstufe abnimmt. Zum anderen nimmt die Transmission mit zunehmendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt zu. Dies wird durch die Werte der Transmission im sichtbaren Wellenlängenbereich (nach DIN EN 410 berechnet) in Tabelle 5.2 unterstützt. Es wird darauf hingewiesen, dass die Spektren und damit auch die Transmissionswerte aufgrund der unterschiedlichen Probendicken auf 6 mm dicke Proben korrigiert wurden. Unabhängig von der Zusammensetzung weisen die Ausgangsgläser einen Transmissionswert von 93 % auf.

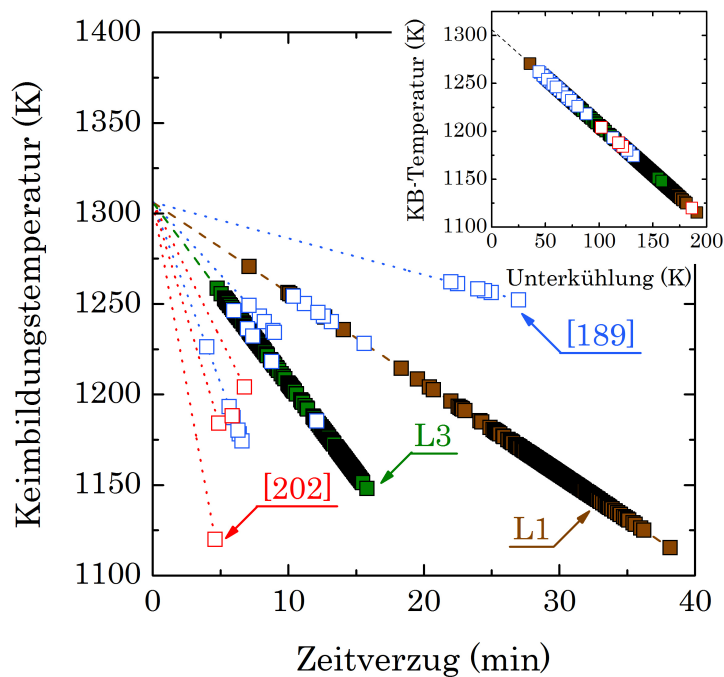
**Abbildung 5.29:**

Wellenlängenabhängige Spektren (sichtbarer Bereich) von Z0, Z4 und Z8 mit und ohne Keimbildungsstufe; oben: Metasilicat-Gefüge und unten: Disilicat-Gefüge. Die Spektren sind auf 6 mm dicke Proben korrigiert.

## 6. Diskussion

### 6.1. Der inhärente Zeitverzug der heterogenen Oberflächenkeimbildung in Lithiumdisilicat

Die in dieser Arbeit durchgeführten Wiederholungen von Heiz-Halte-Kühl-Zyklen in den Lithiumdisilicat-Gläsern sind aufgrund ihrer Anzahl aussagekräftig, bezogen auf die Statistik der Bildung des ersten Keims. Dies wird umso deutlicher, wenn die hier ermittelten Keimbildungstemperaturen mit Literaturwerten verglichen werden. So zeigt Abbildung 6.1, dass die Keimbildungstemperaturen einer in einem Platintiegel wiederholt unterkühlten Lithiumdisilicat-Schmelze [189] und solche, die bei der Unterkühlung eines levitierten Lithiumdisilicat-Tropfens erfasst wurden [202], vollständig von den hier gemessenen Daten eingenommen werden. D. h. sowohl die kleinste als auch die größte Unterkühlung wurden in der hier vorliegenden Arbeit gemessen.



**Abbildung 6.1:**

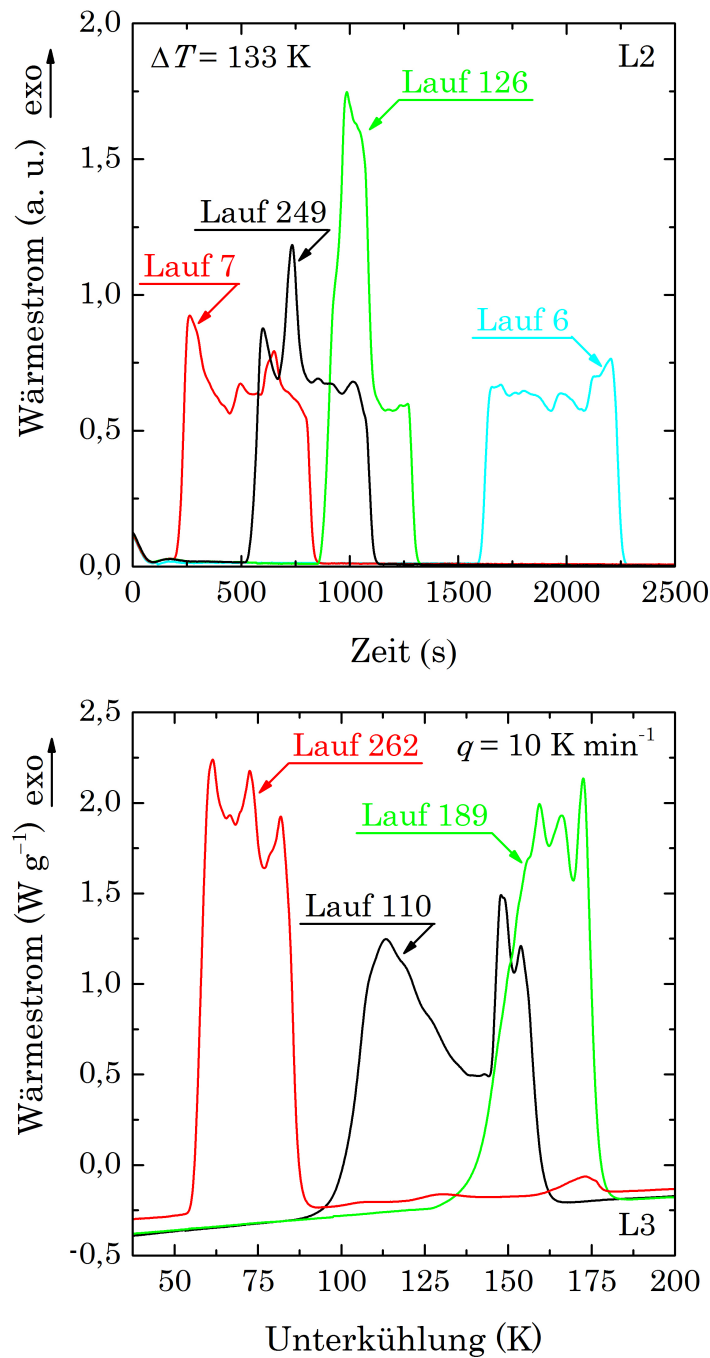
Keimbildungstemperatur in Abhängigkeit vom Zeitverzug zur Verdeutlichung der großen Anzahl an unterschiedlichen Kühlraten. Die weißen Quadrate mit blauer Umrandung entsprechen den Ergebnissen aus ähnlichen Experimenten, wie sie in dieser Arbeit durchgeführt wurden, d. h. die wiederholte Unterkühlung einer Probe in einem Platintiegel [189]. Die weißen Quadrate mit roter Umrandung entsprechen den bei der Unterkühlung eines levitierten Lithiumdisilicat-Tropfens gemessenen  $T_{KB}$  [202]. Im inneren Diagramm sind die  $T_{KB}$  in Abhängigkeit von der Unterkühlung dargestellt, um die Daten auf einer Kurve abbilden zu können. Die Daten aus der Literatur werden durch die Experimente in dieser Arbeit vollständig eingenommen (nach [222] verändert, Daten von L1 aus [209]).



Aus diesem Diagramm wird ersichtlich, dass zur Bestimmung von kritischen Kühlraten, d. h. zum Zweck des Erstellens eines ZTU-Diagramms, die stochastische Natur der Keimbildung berücksichtigt werden muss. Um die in dieser Arbeit erfassten Zeitverzögerungen (isotherm) und Unterkühlungen (isochron) auf eventuelle Abhängigkeiten aufeinander folgender Läufe zu testen, wurde die Pearson-Korrelation nach [78,79] durchgeführt. Mit Werten von 0,01 (isotherm), 0,08 (isochron  $q = 5 \text{ K min}^{-1}$ ) und 0,04 ( $q = 10 \text{ K min}^{-1}$ ) ist jedoch keine Korrelation herzustellen. Dies bedeutet, dass es zwischen den einzelnen Läufen keine „Memory“-Effekte gibt, die Läufe also als unabhängig voneinander betrachtet werden können. Zudem ist in der Silhouette der Histogramme in den Abbildungen 5.1 und 5.2 keine Tendenz für eine Zu- oder Abnahme in Abhängigkeit der Anzahl der Läufe zu sehen. D. h. während der Messung verändert sich die Zusammensetzung des Glases nicht und die heterogene Keimbildungsstelle (die nicht bekannt ist) bleibt im Verlauf des Experiments wirksam. Es sei darauf hingewiesen, dass bei kleinen Unterkühlungen eines Systems eher eine heterogene als eine homogene Keimbildung zu erwarten ist [191, 202].

Abbildung 6.2 zeigt die Kristallisationspeaks unter isothermen (oben) und unter isochronen ( $q = 10 \text{ K min}^{-1}$ , unten) Bedingungen. Aus diesen Abbildungen wird deutlich, dass die Kristallisation des vollständigen Volumens auf einen oder sehr wenige Kristalle zurückzuführen ist. Die Peaks weisen nicht die während des Aufheizens bei großen Unterkühlungen ( $T \ll T_s$ ) auftretende typische Form des exothermen Signals eines Ensembles an Kristallen auf. Vielmehr zeigen sich sowohl unter isothermen als auch unter isochronen Bedingungen zum einen sehr unterschiedliche Formen und zum anderen deutliche Änderungen während der Wärmeentwicklung. So kann ein Keim beispielsweise an einer Stelle mit dem Wachsen beginnen, mit einem später entstandenen Keim zusammenstoßen oder an einer anderen Stelle der Tiegelwand umgelenkt werden. Zur weiteren Überprüfung wurde die Kristallwachstumsrate des  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  aus dem längsten isothermen Signal (etwa 10 min) berechnet. Da die Schmelze während des Aufheizens auf  $T > T_s$  an der Tiegelwand „hochkriecht“, bildet sich aufgrund des geringen Probenvolumens ein Ring aus, in dem sich die Schmelze befindet. Der Boden in der Tiegelmittle wird nicht von der Schmelze benetzt. Unter der Annahme, dass nur ein Keim entsteht, durch dessen Wachstum das gesamte Volumen kristallisiert wird, muss dieser im Ring eine Wegstrecke von etwa  $1,9 \times 10^{-2} \text{ m}$  (Tiegeldurchmesser etwa 6 mm) zurücklegen. Aus einer Signaldauer von  $t = 10 \text{ min}$  ergibt sich eine stationäre Wachstumsrate von  $\lg(U) = -4,5$  mit  $U$  in  $\text{m s}^{-1}$ . Dieser Wert zeigt eine gute Übereinstimmung zu der von Burgner & Weinberg [152] bei  $\Delta T = 133 \text{ K}$

festgestellten Kristallwachstumsrate von  $\lg(U) = -4,3$  mit  $U$  in  $\text{m s}^{-1}$ .



**Abbildung 6.2:**

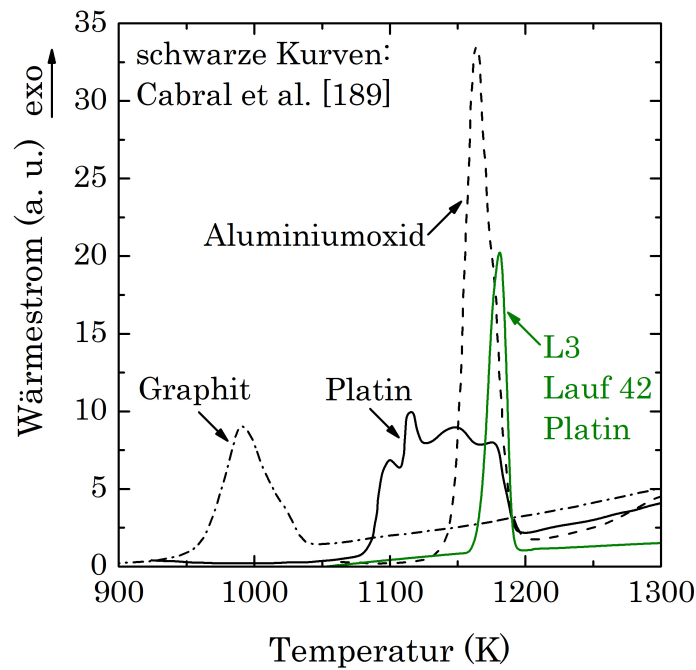
Kristallisationspeaks aus den Wiederholungsexperimenten; oben: Läufe 6, 7, 126 und 249 unter isothermen Bedingungen bei  $\Delta T = 133 \text{ K}$  und unten: Läufe 110, 189 und 262 unter isochronen Bedingungen mit  $q = 10 \text{ K min}^{-1}$ .

Entsprechend gilt für etwas kürzere Signale, dass sich ein weiterer Keim gebildet haben muss, der zusätzlich zum ersten Keim einen Teil der Probe kristallisiert.

D. h. die Annahme über die Kristallisation der Probe während des Unterkühlens aufgrund nur eines einzigen Kristalls ist sowohl durch die Formen der exothermen Signale als auch durch die abgeschätzte Kristallwachstumsrate zulässig.

Zudem wird die stochastische Natur der Keimbildung auch in diesen Diagrammen deutlich. Insbesondere im isothermen Fall (Abbildung 6.2, oben) zeigt sich anhand der Läufe 6 und 7, dass aufeinander folgende Läufe nicht voneinander abhängen, wie bereits durch den Pearson-Korrelationskoeffizienten gezeigt. Ein Beispiel der Formen unter isochronen Bedingungen für  $q = 5 \text{ K min}^{-1}$  ist in Abbildung D.3 im Anhang zu sehen.

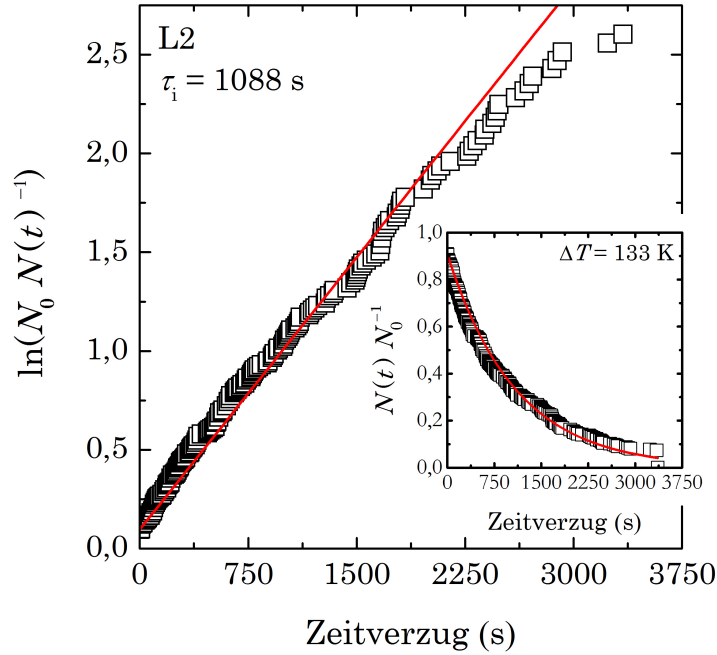
Ein Vergleich der hier gezeigten Peakformen (Abbildung 6.2) mit den von Cabral et al. [189] für die Unterkühlung einer Lithiumdisilicat-Schmelze in unterschiedlichen Tiegeln (Platin, Graphit und Aluminiumoxid) gezeigten Signalen (Abbildung 6.3, schwarze Kurven) lässt vermuten, dass die Form der Kristallisationspeaks vom Tiegelmateriale abhängt. So zeigt sich in der Studie von Cabral et al. im Platintiegel (Abbildung 6.3, schwarze durchgezogene Kurve) eine ähnliche Form wie bei den hier gezeigten Signalen. In Graphit- und Aluminiumoxidtiegeln nehmen die Signale eine dem „Ensemble-Peak“ ähnliche Form an (Abbildung 6.3, schwarze durchbrochene Kurven). Um beurteilen zu können, ob die Peakform tatsächlich vom Tiegelmateriale abhängt, müssten zusätzliche Experimente von statistischer Relevanz durchgeführt werden, da auch in den hier unternommenen Experimenten manche Läufe eine „Ensemble-Form“ (Abbildung 6.3, olivfarbene Kurve) annehmen.



**Abbildung 6.3:**

Formen der exothermen Kristallisationspeaks von Lithiumdisilicat-Schmelzen während der Unterkühlung in Abhängigkeit des eingesetzten Tiegelmaterials. Es sei erwähnt, dass die Kühlrate bei Cabral et al. [189] (schwarze Kurven)  $q = 20 \text{ K min}^{-1}$  und in L3 (olivfarbene Kurve)  $q = 10 \text{ K min}^{-1}$  betrug.

Um den inhärenten Zeitverzug unter isothermen Bedingungen zu ermitteln, werden die Daten entsprechend der im Kapitel „Grundlagen“ beschriebenen Methode [78, 79] analysiert. So kann für den isothermen Fall Gleichung (17) in ihrer logarithmischen Form direkt angewendet werden.

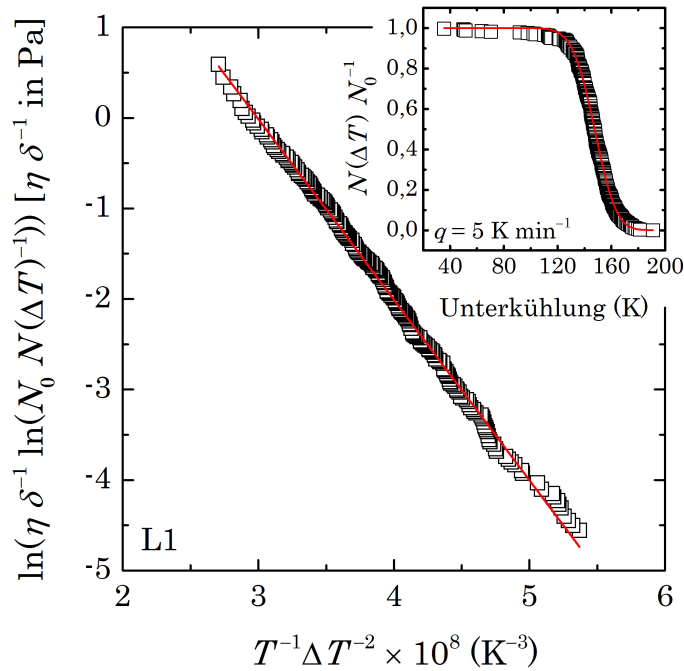


**Abbildung 6.4:**

Auftragung von  $\ln(N_0 N(t)^{-1})$  in Abhängigkeit des Zeitverzugs zur Bestimmung des inhärenten Zeitverzugs  $\tau_i$  (durchschnittliches  $\tau_N$ ) in L2. Die rote Kurve zeigt die beste lineare Anpassung. Im inneren Diagramm ist die aus der Anpassung berechnete  $N(t) N_0^{-1} - \tau_N$ -Kurve im Vergleich zu den gemessenen Daten dargestellt.

Abbildung 6.4 zeigt  $\ln(N_0 N(t)^{-1})$  in Abhängigkeit vom Zeitverzug. Die Daten können gut mit einer linearen Funktion (rote Kurve) angepasst werden, wobei  $\tau_i = 1088 \text{ s}$  bei  $\Delta T = 133 \text{ K}$  ermittelt werden konnte. Da in den Wiederholungsexperimenten die Kristallisation von nur einem Kristall, wie oben dargelegt, betrachtet wird, entspricht  $\tau_i$  dem Reziprok der Steigung ( $= I$ ) der linearen Funktion. Dabei folgt die Keimbildung zunächst einer Umwandlung erster Ordnung (siehe auch Abbildung 5.3, oben) und weicht bei etwa 2250 s vom linearen Zusammenhang ab. D. h. entweder hat der Kristall bei längeren Zeiten eine andere Zusammensetzung oder die Keimbildung folgt bei diesen Zeiten einem anderen Mechanismus. Es ist aber hervorzuheben, dass die Abweichung vom linearen Zusammenhang im Hinblick auf einen Versuchszeitraum von mehr als zwei Wochen, in dem die Daten erzeugt wurden, als gering betrachtet werden kann. Die Daten lassen sich daher mit dem einfachen Ansatz aus Gleichung (17) theoretisch gut beschreiben. Das innere Diagramm zeigt die gute Übereinstimmung zwischen der aus der Anpassung berechneten Wahrscheinlichkeit für das „Nicht-Kristallisieren“ der Probe zu einem bestimmten Zeitpunkt (rote Kurve) und den gemessenen Zeitverzügen (weiße Quadrate). Der Offset in beiden Diagrammen entspricht den 26 Läufen, bei denen die

Probe bereits während des Abkühlens zur isothermen Haltestufe kristallisiert. Unter isochronen Bedingungen müssen die  $N(\Delta T)/N_0$ -Kurven entfaltet werden [78–81]. Unter Verwendung von Gleichung (18) wird daher  $\ln(\eta \delta^{-1} \ln(N_0 N(\Delta T)^{-1}))$  in Abhängigkeit von  $T^{-1} \Delta T^{-2}$  aufgetragen, um  $C_1$  und  $C_2$  zu bestimmen und anschließend von der Unterkühlung abhängige  $\tau_i$ -Kurven zu berechnen.

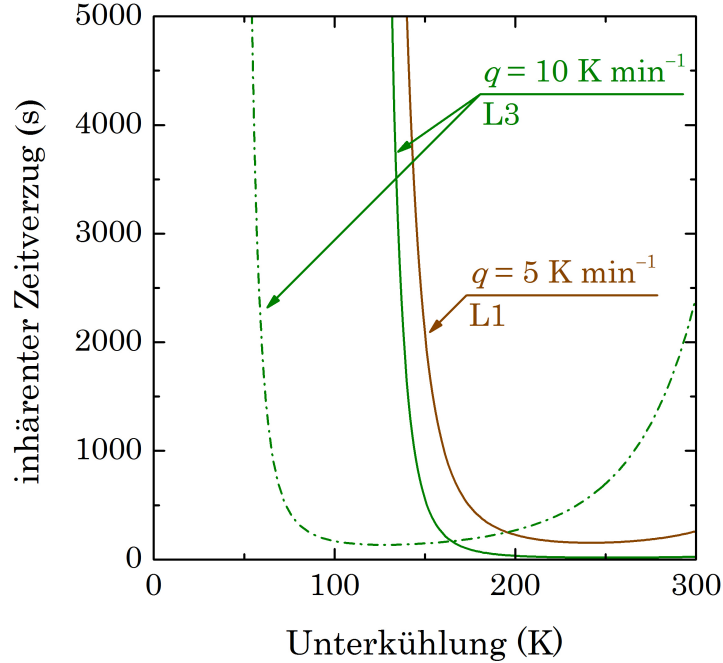


**Abbildung 6.5:**

Auftragung von  $\ln(\eta \delta^{-1} \ln(N_0 N(\Delta T)^{-1}))$  in Abhängigkeit von  $T^{-1} \Delta T^{-2}$  zur Bestimmung der temperaturabhängigen Kurve des inhärenten Zeitverzugs  $\tau_i$  in L1. Die rote Kurve zeigt die beste lineare Anpassung. Im inneren Diagramm ist die aus der Anpassung berechnete  $N(\Delta T) N_0^{-1} - \Delta T$ -Kurve im Vergleich zu den gemessenen Daten dargestellt (Daten aus [209]).

Diese Auftragung in Abbildung 6.5 zeigt, wie im isothermen Fall, einen linearen Zusammenhang am Beispiel von L1 mit  $q = 5 \text{ K min}^{-1}$ . Die gemessenen Daten lassen sich gut anpassen (rote Kurve). Wie bereits erwähnt, muss die Kühlrate in der Form  $\delta = \Delta T/q$  berücksichtigt werden. Die mittels der Konstanten  $C_1$  und  $C_2$  berechnete  $N(\Delta T) N_0^{-1} - \Delta T$ -Kurve ist im inneren Diagramm als rote Linie im Vergleich zu den gemessenen Daten dargestellt. Die gute Übereinstimmung zeigt, dass Gleichung (18) auch unter Verwendung des vereinfachten Ansatzes, d. h.  $\xi = 0$  [16] in der Beschreibung von  $\Delta G$  für die Berechnung von  $I$  und damit von  $\tau_i$  in Abhängigkeit der Unterkühlung angewendet werden kann. Es sei darauf hingewiesen, dass im Fall von  $q = 10 \text{ K min}^{-1}$  je eine Auswertung für jeden der beiden zu beobachtenden Bereiche (Abbildungen 5.3, unten und D.2 im Anhang) durchgeführt wurde, wobei  $N(\Delta T)/N_0$  normiert wurde. Mit Hilfe von  $C_1$  und  $C_2$

lässt sich nun für jedes  $\Delta T$  ein  $I$  nach Gleichung (35) im Anhang berechnen. Auch im isochronen Fall entspricht  $\tau_i$  dem Reziprok von  $I$ .



**Abbildung 6.6:**

Inhärenter Zeitverzug  $\tau_i$  in Abhängigkeit von der Unterkühlung  $\Delta T$  für  $q = 5$  und  $10 \text{ K min}^{-1}$  in jeweils L1 und L3. Es sei darauf hingewiesen, dass im Fall von  $q = 10 \text{ K min}^{-1}$  zwei Kurven zu sehen sind, da zwei Keimbildungsbereiche beobachtet werden konnten.

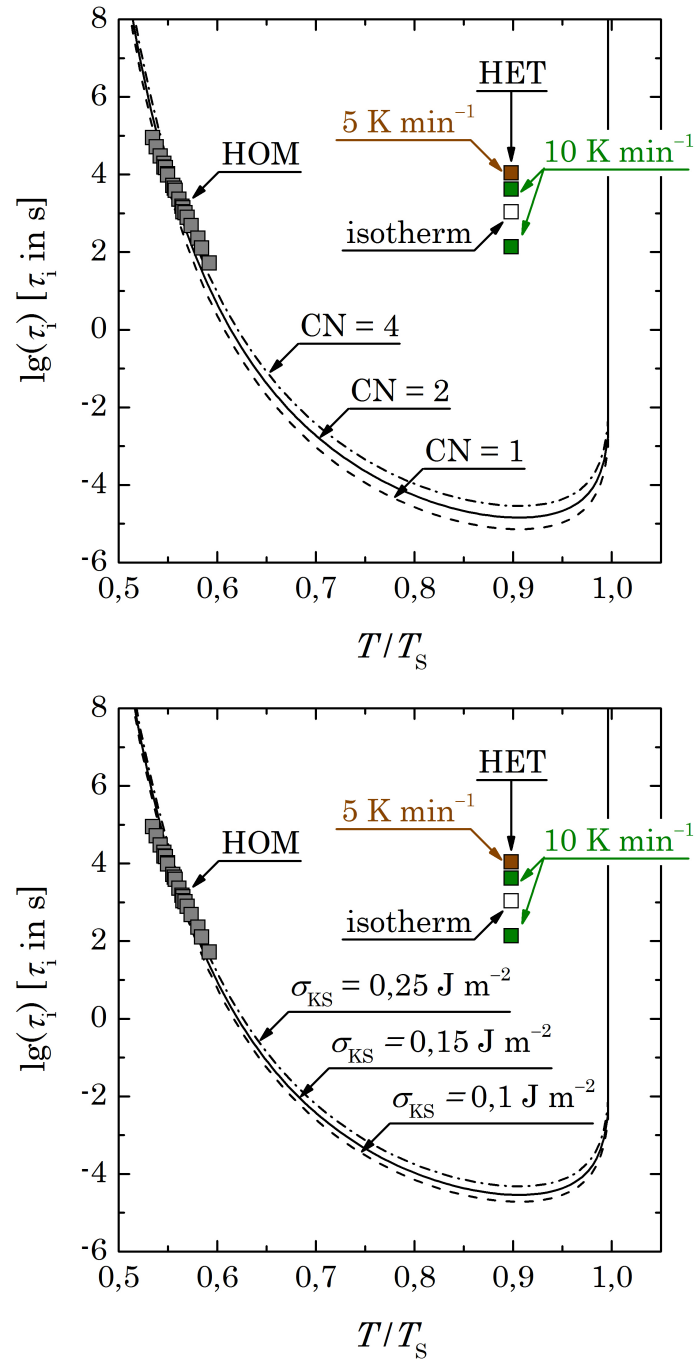
Abbildung 6.6 zeigt für beide Kühlraten des isochronen Modus' einen deutlichen Abfall von  $\tau_i$  in Abhängigkeit von  $\Delta T$ . Damit steigt die Wahrscheinlichkeit zur Kristallisation des Glases mit zunehmender Unterkühlung. Dies kann mit der Zunahme der thermodynamischen Triebkraft erklärt werden [223], insbesondere im System Lithiumdisilicat [141]. Dabei sind die Kurven zu deutlich größeren Unterkühlungen im Vergleich zu Wasser [78, 79] oder Aluminium [72] verschoben. Dies hängt mit der Beweglichkeit des Systems zusammen. So können sich die Struktereinheiten in den wässrigen Systemen wesentlich schneller zu Clustern von kritischer Größe anordnen als in dem hier betrachteten hochviskosen Lithiumdisilicat. Es sei darauf hingewiesen, dass im Fall von  $q = 10 \text{ K min}^{-1}$  zwei  $\tau_i$ - $\Delta T$ -Kurven zu sehen sind, da bei dieser Kühlrate zwei verschiedene Bereiche der Keimbildung beobachtet werden. Für den Keimbildungsbereich bei kleinen Unterkühlungen ist zudem die typische „U-Form“ des inhärenten Zeitverzugs zu sehen. Bei den anderen beiden Kurven würde  $\tau_i$  erst bei größeren Unterkühlungen wieder zunehmen. Die Ähnlichkeit der  $\tau_i$ -Kurven für 5 und  $10 \text{ K min}^{-1}$  (zweiter Keimbildungsbereich) lässt vermuten, dass die Mechanismen für die Keimbildung ähnlicher Natur sind.

Um die Werte für  $\tau_i$  unter isochronen mit den isothermen Bedingungen vergleichen zu können, wurde der inhärente Zeitverzug für alle Kurven bei  $\Delta T = 133$  K berechnet. Damit betragen  $\tau_i = 10940$  s für  $q = 5$  K min<sup>-1</sup> und für  $q = 10$  K min<sup>-1</sup> konnten  $\tau_i = 4167$  s und  $\tau_i = 136$  s berechnet werden.

In Abbildung 6.7 sind diese Werte als Logarithmen in Abhängigkeit von der reduzierten Temperatur  $T/T_s$  aufgetragen. Die in Abbildung 6.7 gezeigten Daten der homogenen Keimbildung bei großen Unterkühlungen sind [65] entnommen. Der inhärente Zeitverzug wurde nach Gleichung (12) mit  $Q = 16/\pi^2$  berechnet. Die dazu benötigten Viskositäten für Lithiumdisilicat wurden [224] entnommen.  $\Delta G$  wurde mit den thermodynamischen Daten nach [141] in Abhängigkeit von  $T/T_s$  nach Gleichung (6) mit  $\Delta H_s \approx 61$  kJ mol<sup>-1</sup> [141],  $T_s = 1306$  K [210] und  $\xi = 0,34$  (gefittet, siehe Abbildung D.4 im Anhang) für jede Temperatur berechnet. Zur Beschreibung der kinetischen Barriere wurde der Eyring-Ansatz [42] in Gleichung (8) verwendet.

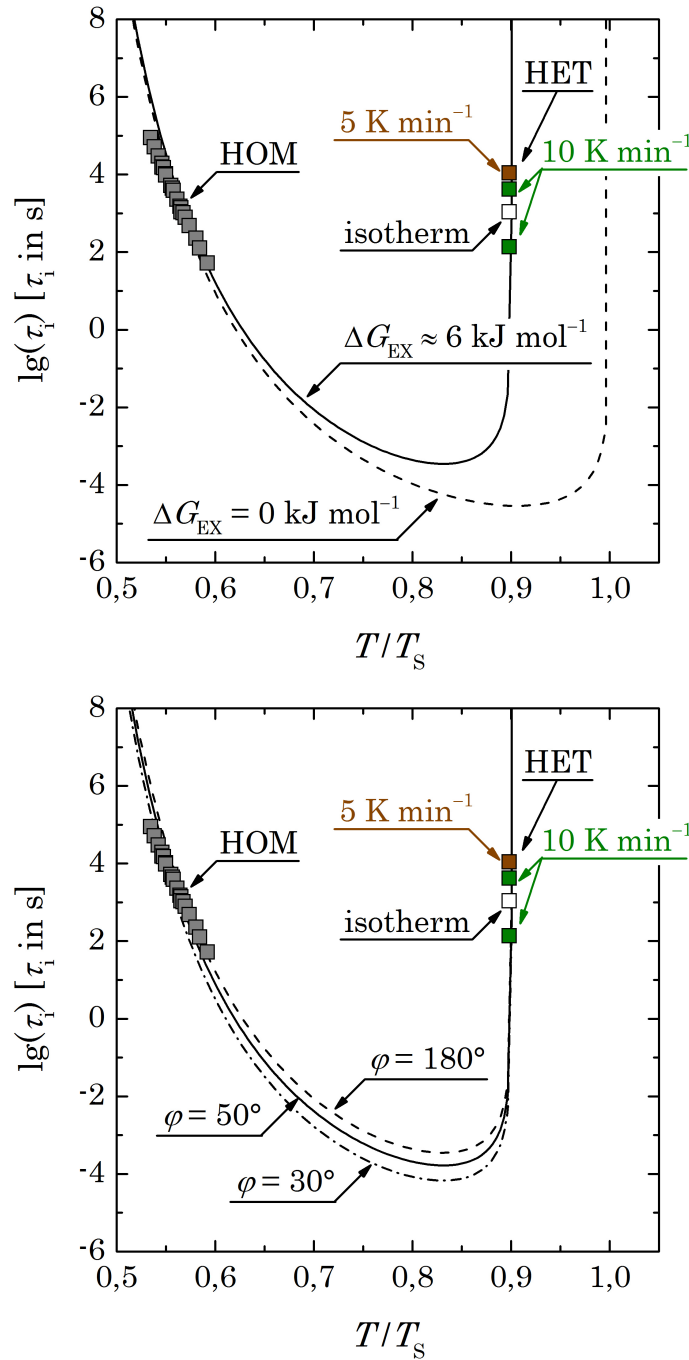
In Abbildung 6.7, oben wurde  $\sigma_{KS} = 0,15$  J m<sup>-2</sup> konstant gehalten und die Größe des aktivierten Komplexes mit CN = 1, CN = 2 und CN = 4 variiert. Im nächsten Schritt wurde CN = 4 gesetzt und die Grenzflächenenergie mit  $\sigma_{KS} = 0,1$  J m<sup>-2</sup>,  $\sigma_{KS} = 0,15$  J m<sup>-2</sup> und  $\sigma_{KS} = 0,25$  J m<sup>-2</sup> variiert (Abbildung 6.7, unten). Beide Berechnungen führen nicht dazu, dass sowohl die Daten von HOM als auch die in dieser Arbeit bestimmten  $\tau_i$  (HET) erfasst werden. Auf der HOM-Seite wurde bereits gezeigt, dass die tatsächlichen Ereignisse durch CNT nicht beschrieben werden können, da es bei diesen Temperaturen zu einer Entkopplung von  $D_{SK}$  und  $D_\eta$  kommt [29, 225].





**Abbildung 6.7:**

$\lg(\tau_i)$  in Abhängigkeit von  $T/T_s$ ; oben: Die Kurven wurden nach Gleichung (12) mit  $Q = 16/\pi^2$ ,  $\sigma_{KS} = 0,15 \text{ J m}^{-2}$  und unter Verwendung des Eyring-Ansatzes [42] in Gleichung (8) mit  $CN = 1$ ,  $CN = 2$  und  $CN = 4$  berechnet und unten: Die Kurven wurden nach Gleichung (12) mit  $Q = 16/\pi^2$  und unter Verwendung des Eyring-Ansatzes [42] in Gleichung (8) mit  $CN = 4$  berechnet. Dabei wurde die Grenzflächenenergie mit  $\sigma_{KS} = 0,1 \text{ J m}^{-2}$ ,  $\sigma_{KS} = 0,15 \text{ J m}^{-2}$  und  $\sigma_{KS} = 0,25 \text{ J m}^{-2}$  variiert. Die in beiden Diagrammen bei großen Unterkühlungen gezeigten Daten der homogenen Keimbildung sind [65] entnommen und die zur Anpassung variierten Parameter entsprechen denen aus [222].



**Abbildung 6.8:**

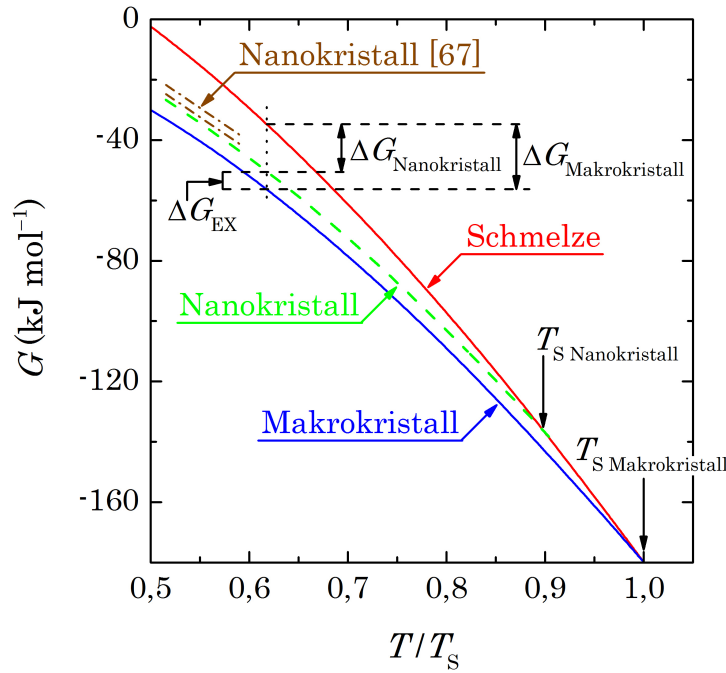
$\lg(\tau_i)$  in Abhängigkeit von  $T/T_s$ ; oben: Die Kurven wurden nach Gleichung (12) mit  $Q = 16/\pi^2$ ,  $\sigma_{\text{KS}} = 0,15 \text{ J m}^{-2}$  und unter Verwendung des Eyring-Ansatzes [42] in Gleichung (8) mit  $\text{CN} = 4$  berechnet. Dabei wurde  $\Delta G_{\text{ex}}$  mit 0 und etwa  $6 \text{ kJ mol}^{-1}$  variiert und unten: Die Kurven wurden nach Gleichung (12) mit  $Q = 16/\pi^2$ ,  $\sigma_{\text{KS}} = 0,15 \text{ J m}^{-2}$ , unter Verwendung des Eyring-Ansatzes [42] in Gleichung (8) mit  $\text{CN} = 4$  und einem  $\Delta G_{\text{ex}} = 6 \text{ kJ mol}^{-1}$  berechnet. Dabei wurde der Kontaktwinkel mit  $\varphi = 30, 50$  und  $180^\circ$  [222] variiert. Die in beiden Diagrammen bei großen Unterkühlungen gezeigten Daten der homogenen Keimbildung sind [65] entnommen.

Um die HET-Daten anpassen zu können, wurde in einem nächsten Schritt unter Verwendung der oben genannten Größen die thermodynamische Triebkraft verändert (Abbildung 6.8, oben). Dabei wurden  $CN = 4$ ,  $\sigma_{KS} = 0,15 \text{ J m}^{-2}$  und  $\Delta G_{\text{ex}}^7 = 0$  und etwa  $6 \text{ kJ mol}^{-1}$  gesetzt. Dabei entspricht  $\Delta G_{\text{EX}} = 0 \text{ kJ mol}^{-1}$  der thermodynamischen Triebkraft des Makrokristalls. Erst die Verringerung von  $\Delta G$  um etwa  $6 \text{ kJ mol}^{-1}$  (d. h.  $\Delta G_{\text{EX}} \approx 6 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) bringt einen erheblichen Beitrag zur Verschiebung der  $\tau_i$ -Kurve zu kleineren Unterkühlungen (Abbildung 6.8, oben). Wird zusätzlich der Kontaktwinkel  $\varphi$  zwischen Keim und heterogener Unterlage nach Gleichung (14) variiert, ergibt sich Abbildung 6.8, unten, wobei  $\varphi = 180^\circ$  der homogenen Keimbildung entspricht. Aufgrund des kleiner werdenden Kontaktwinkels und der damit verbundenen Verringerung der zur Bildung des ersten Keims (von kritischer Größe) notwendigen Arbeit wird  $\tau_i$  verkürzt. Dies hat jedoch einen vernachlässigbar kleinen Effekt auf die Kurve bei den kleineren Unterkühlungen, da die  $\tau_i$ -Kurve dort sehr stark ansteigt.

Abbildung 6.9 zeigt die freie Energie  $G$  der metastabilen Schmelze (rote durchgezogene Linie), des stabilen Makrokristalls (blaue durchgezogene Linie) und des metastabilen Nanokristalls (grüne gestrichelte Linie) in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur. Dabei wurden die thermodynamischen Daten für die Schmelze und den Makrokristall [141], sowie die Daten der beiden braunen gestrichelt/gepunkteten Linien [67] entnommen. Die Kurve des Nanokristalls wurde mittels der eben beschriebenen Verringerung von  $\Delta G_{\text{Makrokristall}} - \Delta G_{\text{EX}} = \Delta G_{\text{Nanokristall}}$  berechnet und bis zum Schnittpunkt mit der Kurve der Schmelze extrapoliert.

---

<sup>7</sup> $\Delta G_{\text{ex}}$  wird in Abbildung 6.9 eingeführt.



**Abbildung 6.9:**

Freie Energie der metastabilen Schmelze (rote durchgezogene Linie), des stabilen Makrokristalls (blaue durchgezogene Linie) und des metastabilen Nanokristalls (grüne gestrichelte Linie) in Abhängigkeit der reduzierten Temperatur (nach [222] verändert). Die braunen gestrichelt/gepunkteten Linien entsprechen ebenfalls dem Nanokristall, wobei diese Daten [67] entnommen sind. Die thermodynamischen Daten für die Berechnung sind [141] entnommen.

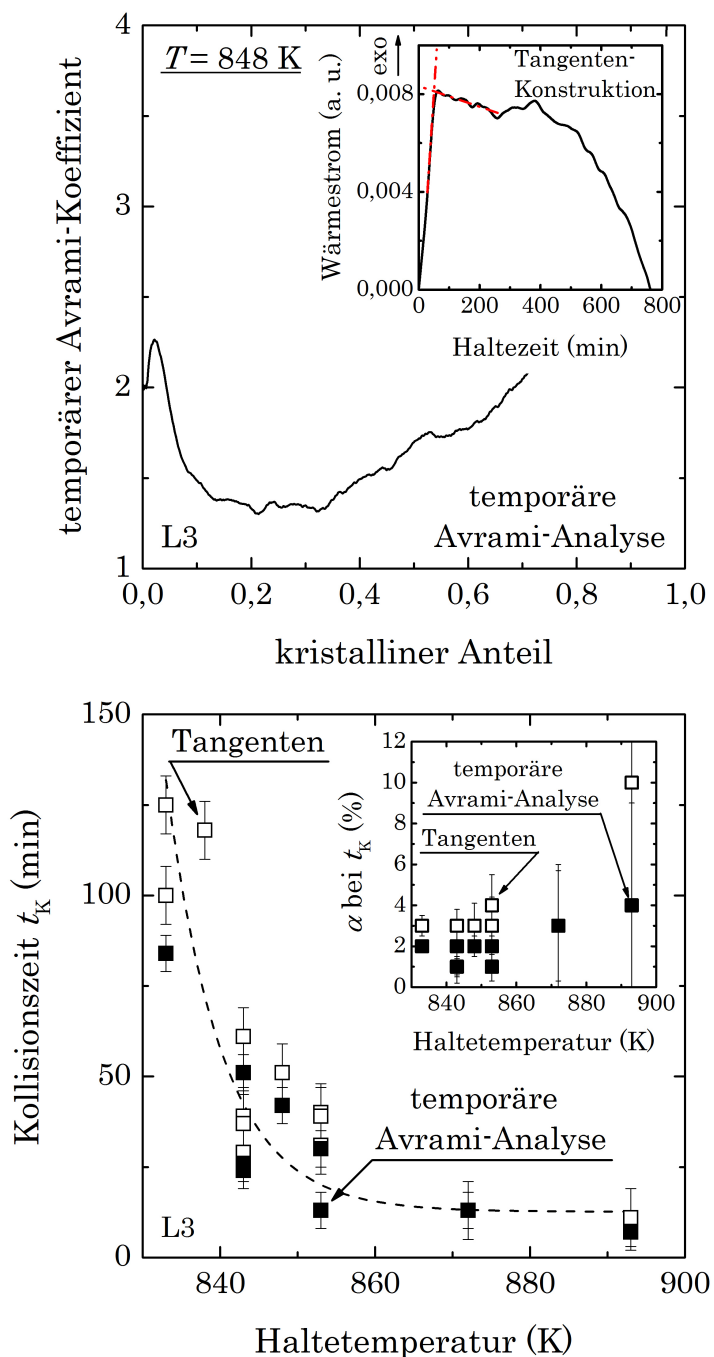
Demzufolge weist der metastabile Nanokristall einen wesentlich kleineren Schmelzpunkt mit  $T_{S \text{ Nanokristall}} = 1181 \text{ K}$  im Vergleich zum Schmelzpunkt des stabilen Makrokristalls mit  $T_{S \text{ Makrokristall}} = 1306 \text{ K}$  [210] auf. Dies wurde in der Literatur bereits beschrieben und ist als Erniedrigung von  $T_s$  aufgrund kleiner Kristallitgrößen bekannt geworden [226–228]. Unter Verwendung der Gleichungen (5) und (6) mit den Parametern  $\sigma_{KS} = 0,15 \text{ J m}^{-2}$ ,  $\xi = 0,34$  und der Vernachlässigung der Volumenzunahme ergibt sich ein kritischer Radius des Nanokristalls  $r_{\text{Nanokristall}}^* \approx 3,2 \text{ nm}$ . Dabei wird angenommen, dass ein Kristall von einer Größe  $< 3,2 \text{ nm}$  Eigenschaften eines Nanokristalls und bei einer Größe  $> 3,2 \text{ nm}$  die Eigenschaften des Makrokristalls aufweist. Die hier ermittelte  $G$ -Kurve des Nanokristalls (grüne gestrichelte Linie) zeigt eine gute Übereinstimmung zu den von Fokin et al. [67] aus  $I$ - $U$ - und  $I$ - $\tau_i$ -Daten berechneten  $G$ -Kurven (braune gestrichelt/gepunktete Linien) und bestätigt die Annahme, dass ein metastabiler Nanokristall andere Eigenschaften aufweisen muss als der Makrokristall. Wird die Erniedrigung von  $T_s$  auch bezüglich einer im Vergleich zum Makrokristall anderen Zusammensetzung betrachtet, kann neben den bereits angeführten Vermutungen und Messungen [28,30,159–162] aufgrund der in dieser Arbeit durchgeführten Experimente ein weiteres Indiz auf

eine metastabile Phase vor der Lithiumdisilicat-Kristallisation angebracht werden. Dies würde bedeuten, dass auch das Modellsystem Lithiumdisilicat im Volumen nicht homogen, sondern heterogen keimbildet (Erläuterungen siehe Abbildung D.5 im Anhang).

Die Wiederholung von Heiz-Halte-Kühl-Zyklen kann dazu verwendet werden, die Effektivität von Keimbildnern über den Vershub der Verteilung der Zeitverzögerungen oder Unterkühlungen und damit über den Vershub von  $\tau_i$  zu kürzeren Zeiten [81] zu testen. Des Weiteren muss darauf hingewiesen werden, dass Unterschiede zwischen den  $N(t)/N_0$ -Kurven für  $\Delta T = 133\text{ K}$  aus den isothermen und isochronen Experimenten festgestellt werden konnten (Abbildung D.6 im Anhang). Die Ursachen hierfür liegen in den verschiedenen Zusammensetzungen der Gläser, den unterschiedlichen Platintiegeln (und damit verbundenen anderen möglichen wirkenden Stellen für die Keimbildung) und in den vereinfachten Annahmen in der Berechnung von  $\tau_i$ , z. B. in der vereinfachten Beschreibung der thermodynamischen Barriere.

## 6.2. Homogene und heterogene Keimbildung in Lithiumdisilicat

Wie in den Abbildungen 5.7 und 5.8 gezeigt wurde, findet die heterogene Keimbildung im Lithiumdisilicat-Glas an der Oberfläche bis zur Schulter des DSC-Signals statt. Dies steht im Gegensatz zu den von Müller [124] getroffenen Annahmen, insbesondere ist die Oberfläche in seinem Modell bereits zu Beginn des DSC-Signals an Keimen gesättigt. Die Oberflächenaufnahmen in Abbildung 5.8 zeigen deutlich eine Größenverteilung der Kristalle. Würden diese bereits zu Beginn der isothermen Stufe vorhanden sein, müssten sie aufgrund der konstanten Wachstumsrate gleich groß sein. Um nun die heterogene Keimbildungsratenkurve zu ermitteln, werden die isothermen DSC-Signale (Abbildung 5.6, unten) bezüglich der Schulter analysiert. Da die Kristalle, wie bereits erwähnt, zum Zeitpunkt der Änderung des Verlaufs des Signals, d. h. an der Schulter kollidieren, soll  $t_K$  als Zeit, in der die heterogene Keimbildung stattfindet, ermittelt werden. Dazu wird auf der einen Seite eine Tangenten-Konstruktion und auf der anderen Seite die temporäre Avrami-Analyse [121] nach Gleichung (20) durchgeführt (Abbildung 6.10, oben).



**Abbildung 6.10:**

Kollisionszeiten  $t_K$  von L3 (nach [4] verändert); oben: temporärer Avrami-Koeffizient in Abhängigkeit vom kristallinen Anteil am Beispiel des Experiments  $h' = 50 \text{ K min}^{-1}$ ,  $T = 848 \text{ K}$ . Das Maximum in  $\alpha$  entspricht  $t_K$ . Das innere Diagramm zeigt die Tangenten-Konstruktion am DSC-Signal der gleichen Probe und unten:  $t_K$ , mittels der temporären Avrami-Analyse (ausgefüllte Quadrate) und mittels Tangentenkonstruktion (offene Quadrate) bestimmt, in Abhängigkeit der Haltetemperatur. Das innere Diagramm zeigt die entsprechenden kristallinen Anteile. Die Fehler wurden auf  $\pm 5 \text{ min}$  für die temporäre Avrami-Analyse und  $\pm 8 \text{ min}$  für die Tangenten-Konstruktion geschätzt.

Die temporäre Avrami-Analyse zeigt bei  $x(\alpha)$  in Abhängigkeit vom kristallinen Anteil ein charakteristisches Maximum im Verlauf. Dieses Maximum kann  $t_K$  zugeordnet werden, wobei der zunächst ansteigende Verlauf von  $\alpha$  auf nicht-stationäre Effekte in der Oberflächenkeimbildung und der Abfall auf die Änderung im Wachstumsmechanismus [124] hinweisen. Dabei ist zu erwähnen, dass die Gültigkeit der Korrelation von  $x(\alpha)$  mit topokinetischen Wechseln bereits am Beispiel von „coast-island“-Strukturen in schmelzgesponnenen Nickel-Phosphor-Bändern gezeigt wurde [229]. Es wird angenommen, dass der topokinetische Wechsel im Lithiumdisilicat durch einen Auswahlprozess bezüglich der kristallinen Orientierung begleitet wird und daher zu einem niedrig dimensionalen Wachstum führt, wie es in einem Fresnoit-Glas anhand von EBSD-Untersuchungen gezeigt wurde [230, 231]. Es wird vermutet, dass dieser Auswahlprozess ähnlich zur Umwandlung eines einzelnen ellipsenförmigen Kristalls zum Sphärolith, dem sogenannten „Branching“ stattfindet [144, 224, 232].

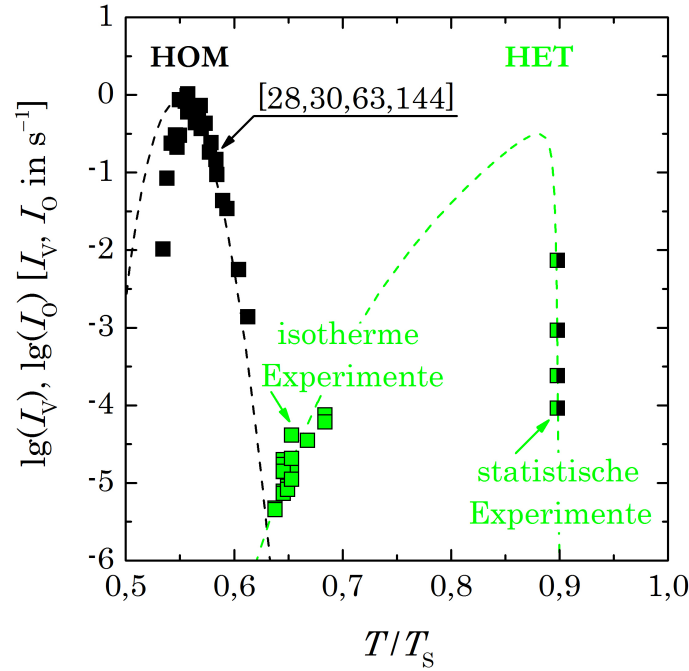
Außerdem wurde  $t_K$  über die Tangenten-Konstruktion an der Schulter im DSC-Signal (Abbildung 6.10, oben, inneres Diagramm) ermittelt.

Die Auftragung von  $t_K$  in Abhängigkeit von der Haltetemperatur (Abbildung 6.10, unten) zeigt einen deutlichen exponentiellen Abfall der Zeiten mit zunehmender Temperatur. Es wird vermutet, dass dies mit der steigenden Wachstumsrate bei den untersuchten Temperaturen zusammenhängt. Des Weiteren kann festgestellt werden, dass die mittels Tangenten-Konstruktion bestimmten  $t_K$  etwas länger sind als die Zeiten aus der temporären Avrami-Analyse. Es sei erwähnt, dass bei ein paar Messungen keine temporäre Avrami-Analyse durchgeführt werden konnte, da diese Proben während der isothermen Stufe nicht vollständig kristallisierten. Daher wurde  $t_K$  in diesen Fällen ausschließlich über die Tangenten-Konstruktion ermittelt. Das innere Diagramm in Abbildung 6.10, unten zeigt die den  $t_K$  entsprechenden Werte für  $\alpha$ , wobei unter Berücksichtigung der Fehler kaum eine Änderung mit der Haltetemperatur festgestellt werden kann, d. h.  $\alpha \approx 2-3\%$  für jede Probe.

Um die heterogene Oberflächenkeimbildung mit der homogenen im Volumen vergleichen zu können, wird folgender einfacher Ansatz verwendet: Unter Annahme der kontinuierlichen Keimbildung mit simultanem Kristallwachstum bei  $t \leq t_K$  kann die heterogene Keimbildungsrate  $I_{\text{HET}}$  im Volumen der kristallisierten Randzone ( $V_{\text{Rand}} = \alpha \times v$  mit  $v$  als Volumen der Probe) nach Gleichung (19) mit  $I = I_{\text{HET}}$  [17, 26] berechnet werden. Es sei darauf hingewiesen, dass dies eine Abschätzung der tatsächlichen heterogenen Keimbildungsrate darstellt, insbesondere wenn letztere bei  $t \ll t_K$  nicht-stationäre Effekte zeigt und in der Nähe der Schulter ( $t \approx t_K$ ) bereits eine Sättigung der Kristalle an der Oberfläche eintritt. In

diesen Fällen wäre  $I_o$  (stationäre Keimbildungsrate an der Oberfläche) größer als  $I$  ( $=I_{\text{HET}}$ ) in Gleichung (19) [6]. Die bei  $T = 872 \text{ K}$  bestimmte Kristallwachstumsrate wurde aus der Vergrößerung der kristallinen Randzone mit zunehmender Verweildauer der Probe im Ofen berechnet und beträgt  $3 \times 10^{-8} \text{ m s}^{-1}$  (Abbildung D.7 im Anhang). Der bei dieser Temperatur ermittelte Wert stimmt sehr gut mit der aus der Kristallwachstumsratenkurve von Burgner & Weinberg [152] ermittelten Rate überein. Dieser Wert wurde in der Berechnung von  $I_{\text{HET}}$  nach Gleichung (19) verwendet. Für alle anderen Temperaturen wurde  $U$  aus [152] entnommen. Zur Berechnung von  $I_{\text{HET}}$  wurde weiterhin ein  $c_{\text{KW}} = 3,5 \text{ m}^{4-x}$  (zwischen Scheibe und Quader [26]) angenommen. Da  $I$  ( $= I_{\text{HET}}$ ) in Gleichung (19) einer Rate im Volumen entspricht, die Keimbildung aber ausschließlich an der Oberfläche stattfindet, muss diese Rate in die tatsächliche Rate der Oberflächenkeimbildung umgerechnet werden. So wird die Kristallanzahldichte an der Oberfläche  $N_o$  analog zu  $n_o$  aus  $N_v$  über  $N_o = N_v^{2/3}$  berechnet [59]. Daher ergibt sich die stationäre Keimbildungsrate an der Oberfläche  $I_o = I_{\text{HET}}^{2/3} t^{1/3}$ . Unter Verwendung einer Probenoberfläche von  $3,64 \times 10^{-5} \text{ m}^2$  für HET und einem Volumen der kristallinen Randzone von  $0,02 \times v$  für HOM, können schließlich  $I_o$  und  $I_v$  als Frequenzen (d. h. Einheiten in  $\text{s}^{-1}$ ) dargestellt und miteinander verglichen werden. Dabei wird die Volumenzunahme der Probe mit steigender Temperatur vernachlässigt. Abbildung 6.11 zeigt die homogene und die heterogene Keimbildungsratenkurve von Lithiumdisilicat in Abhängigkeit von  $T/T_s$ .



**Abbildung 6.11:**

Homogene ( $I_v$ ) und heterogene ( $I_o$ ) Keimbildungsrate von Lithiumdisilicat in Abhängigkeit von  $T/T_s$ . Die Daten von HOM (schwarze Quadrate) sind [28,30,63,144] entnommen und die Daten von HET entsprechen den mittels Avrami-Analyse (grüne Quadrate [4]) und den in den wiederholten Heiz-Halte-Kühl-Zyklen (grün/schwarze Quadrate) bestimmten Keimbildungsraten. Die homogene Keimbildungsrate (schwarze gestrichelte Linie) wurde unter Verwendung der Gleichungen (1), (4) und (6)–(9) mit folgenden Parametern angepasst:  $\Delta H_s \approx 61 \text{ kJ mol}^{-1}$  [141],  $\xi = 0,34$  (gefittet, siehe Abbildung D.4 im Anhang),  $T_s = 1306 \text{ K}$  [210],  $c_{KB} = (36\pi)^{1/3}$  [26],  $\rho_{\text{Glas}} = 2,350 \text{ g cm}^{-3}$  [158],  $\rho_{\text{Kristall}} = 2,438 \text{ g cm}^{-3}$  [30],  $M = 150,05 \text{ g mol}^{-1}$ ,  $CN = 2$  im Eyring-Ansatz [42] und den Parametern für die VFT-Gleichung von  $A = -2,37$ ,  $B = 3248,62 \text{ K}$  und  $T_0 = 500,24 \text{ K}$  [224]. Des Weiteren wurde ein temperaturabhängiges  $\sigma_{KS}$  nach [149] als Fitparameter verwendet. Um die heterogene Keimbildungsrate (grüne gestrichelte Linie) zu berechnen, wurden die für HOM eingesetzten Parameter verwendet. Als thermodynamische Daten für den Nanokristall (Anpassung der  $\Delta G$ -Kurve des Nanokristalls, d. h.  $\Delta G = G_{\text{Nanokristall}} - G_{\text{Schmelze}}$  in Abbildung 6.9) wurden  $\Delta H_s \approx 51 \text{ kJ mol}^{-1}$ ,  $\xi = 0,18$  (gefittet, siehe Abbildung D.4 im Anhang) und  $T_s = 1181 \text{ K}$  verwendet. Außerdem wird der heterogene Charakter der Keimbildung mittels Gleichung (13) mit  $\varphi = 5^\circ$  und über  $n'_o = 0,03 \text{ m}^{-2}$  berücksichtigt.

Die in Abbildung 6.11 aufgetragenen homogenen Keimbildungsrate (schwarze Quadrate) bei großen Unterkühlungen sind [28,30,63,144] entnommen. Die homogene Keimbildungsrate (schwarze gestrichelte Linie) wurde mittels der Gleichungen (1), (4) und (6)–(9) angepasst. Zur Berechnung wurden die in Tabelle 6.1 aufgeführten Parameter verwendet. Es sei darauf hingewiesen, dass die temperaturabhängige Grenzflächenenergie nach James [149] keine gute Anpassung an die Daten liefern konnte und daher als Ausgangswert zum Anpassen der Kurve verwendet wurde. D. h.  $\sigma_{KS}$  wurde als Fitparameter verwendet.

**Tabelle 6.1:**

Parameter zur Berechnung der homogenen und der heterogenen Keimbildungsratenkurve von Lithiumdisilicat.  $\Rightarrow$  bedeutet, dass die Werte von HOM ebenso für die Berechnung von HET verwendet werden.

Parameter	HOM	HET
$n_V = \rho_{\text{Glas}} N_A / M \text{ (m}^{-3}\text{) [25]}$	$9,43 \times 10^{27}$	–
$\rho_{\text{Glas}} \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$	2,350 [158]	$\Rightarrow$
$M \text{ (g mol}^{-1}\text{)}$	150,05	$\Rightarrow$
$n'_O \text{ (m}^{-2}\text{)}$	–	0,03***
$V_m = M / \rho_{\text{Kristall}} \text{ (m}^3 \text{ mol}^{-1}\text{)}$	$6,15 \times 10^{-5}$	$\Rightarrow$
$\rho_{\text{Kristall}} \text{ (g cm}^{-3}\text{)}$	2,438 [30]	$\Rightarrow$
$c_{\text{KB}}$	$(36\pi)^{1/3}$ [26]	$\Rightarrow$
$\sigma_{\text{KS}} = y + zT \text{ (J m}^{-2}\text{) [149]}$		
$y \text{ (J m}^{-2}\text{)}$	0,02885***	$\Rightarrow$
$z \text{ (J m}^{-2} \text{ K}^{-1}\text{)}$	0,0001655***	$\Rightarrow$
$\Delta H_s \text{ (kJ mol}^{-1}\text{)}$	61 [141]	51*
$T_s \text{ (K)}$	1306 [210]	1181**
$\xi$	0,34*	0,18*
$a = (V_m / N_A)^{1/3} \text{ (m) [30]}$	$4,68 \times 10^{-10}$	$\Rightarrow$
CN in Gleichung (8) [42]	2	$\Rightarrow$
VFT-Parmeter [224]		
$A$	-2,37	$\Rightarrow$
$B \text{ (K)}$	3248,62	$\Rightarrow$
$T_0 \text{ (K)}$	500,24	$\Rightarrow$
$\varphi \text{ (}^\circ\text{)}$	180	5***

\* Ergebnis der Anpassung in Abbildung D.4 im Anhang

\*\* Ergebnis der Extrapolation in Abbildung 6.9

\*\*\* Ergebnis der Anpassung in Abbildung 6.11

Unter Verwendung der in Tabelle 6.1 aufgeführten Werte werden die homogenen Keimbildungsraten (schwarze Quadrate) in Abbildung 6.11 gut angepasst. Die Abweichung der Keimbildungsratenkurve bei  $T < T_{\text{max}}$  kann, wie in Kapitel „Grundlagen“ bereits erwähnt, auf elastische Spannungen zwischen Schmelze und Kristall aufgrund unterschiedlicher Dichten und einer damit verbundenen Volumenänderung während der Kristallisation zurückgeführt werden [15, 67, 225]. Insbesondere zeigt die Arbeit zur Bildung eines Keims von kritischer Größe bei  $T_g$  ( $\approx T_{\text{max}}$  [28, 30, 63, 144]) eine unerwartet starke Zunahme [225]. Des Weiteren

kommt es bei  $T \approx 1,2 T_g$  zu einer Entkopplung von  $D_{\text{SK}}$  und  $D_\eta$  [29], wie oben bereits erwähnt wurde.

Die Daten für HET bei kleinen Unterkühlungen in Abbildung 6.11 (grün/schwarze Quadrate) entsprechen direkt den aus den statistischen Experimenten ermittelten  $I$ , da diese bereits eine Frequenz darstellen. Die Anpassung der heterogenen Daten (isotherme und statistische Experimente) erfolgte unter Verwendung der Gleichungen (1), (4), (6)–(9) und (13). An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass diese heterogene Keimbildungsratenkurve mit genügend Vorsicht betrachtet werden muss. Zum einen ist  $I_o$  aus den isothermen Experimenten als untere Grenze zu betrachten, da nicht-stationäre Effekte bei  $t \rightarrow 0$  und eine Sättigung bei  $t \rightarrow t_K$  nicht berücksichtigt wurden. So weist zum Beispiel der kleinste Kristall an der Oberfläche nach  $t = 61$  min (Tangenten-Konstruktion) in Abbildung 5.8, unten eine Größe von etwa  $2,4 \times 10^{-6}$  m nach Gleichung (22) auf. Daher muss dieser Kristall unter Verwendung von  $U \approx 6,7 \times 10^{-9} \text{ m s}^{-1}$  bei  $T = 843 \text{ K}$  [152] bereits schon bei  $t = 55$  min entstanden sein. Da Kristalle von ähnlicher Größe eher weniger vorkommen (Abbildung 5.8, unten), befindet sich die Keimbildung bereits im Bereich der Sättigung. D. h. der stationäre Charakter der Keimbildung darf nicht bis zur Schulter angenommen werden und daher müssen die Keimbildungsraten bei höheren Werten liegen. Dagegen weisen die Keimbildungsraten aus den statistischen Experimenten trotz der getroffenen vereinfachten Annahmen und der unterschiedlichen Zusammensetzungen der untersuchten Gläser eine größere Sicherheit auf. Selbst wenn die hier durchgeführten statistischen Experimente für Gläser gleicher Zusammensetzung im gleichen Tiegel wiederholt werden und andere Annahmen zur besseren Beschreibung der Temperaturabhängigkeit von  $I$  getroffen werden, ist kein großer Verschiebung zu höheren Keimbildungsraten zu erwarten. D. h. die hier ermittelten  $\tau_i$  werden nicht auf die mittels CNT berechnete homogene  $\tau_i$ -Kurve in Abbildung 6.8, oben abrutschen. Das bedeutet insbesondere, dass der starke Anstieg der  $\tau_i$ -Kurve bei  $T/T_s \approx 0,9$  und damit die starke Abnahme der Keimbildungsrate bei dieser Temperatur in Abbildung 6.11 gut gesichert ist. Diese Werte können mit einem Kontaktwinkel  $\varphi = 5^\circ$  (Tabelle 6.1) gut angepasst werden. Der letzte Fitparameter  $n'_o$  (statt  $n_v$  in Gleichung (1)) nimmt einen Wert von  $0,03 \text{ m}^{-2}$  an, um die Ergebnisse beider Experimente (isotherme Einstufen- und wiederholte Unterkühlungsexperimente) zu verbinden. Zur Verbesserung der Anpassung müssen zusätzliche Versuche zwischen den isothermen und statistischen Experimenten durchgeführt werden.

Insgesamt betrachtet, kann festgestellt werden, dass tatsächlich eine heterogene Keimbildungsratenkurve im System Lithiumdisilicat beschrieben werden kann,

die wenig überlappend zur homogenen Keimbildungsratenkurve verläuft ( $T_{\max} \approx 1150 \text{ K}$ ). Dieses Ergebnis steht im Widerspruch zur Annahme, dass dieses System ausschließlich homogen keimbildet [155]. Vielmehr bestätigen sich das von MacFarlane et al. [191] gezeigte Ergebnis im ZTU von LiCl-Lösungen und das Ergebnis der Simulation von Schmelzer et al. [193], d. h. eine zusätzlich zu HOM heterogene Keimbildung im gleichen System. Demnach müssen die Tammann'schen Kurven in Abbildung 2.2 um die heterogene Keimbildungsratenkurve erweitert werden, um die Realität besser abzubilden. Die dadurch entstehende effektive Keimbildungsratenkurve (bimodale Kurve als Umhüllende von HOM + HET in Abbildung 6.11) bestätigt die Verschiebung von HET zu höheren Temperaturen. So zeigt zum Beispiel ein Cordierit-Glas eine effektive Keimbildungsratenkurve von einer monomodalen Form, da die homogene Keimbildungsratenkurve unterhalb der heterogenen liegt und damit vollständig unterdrückt wird [6].

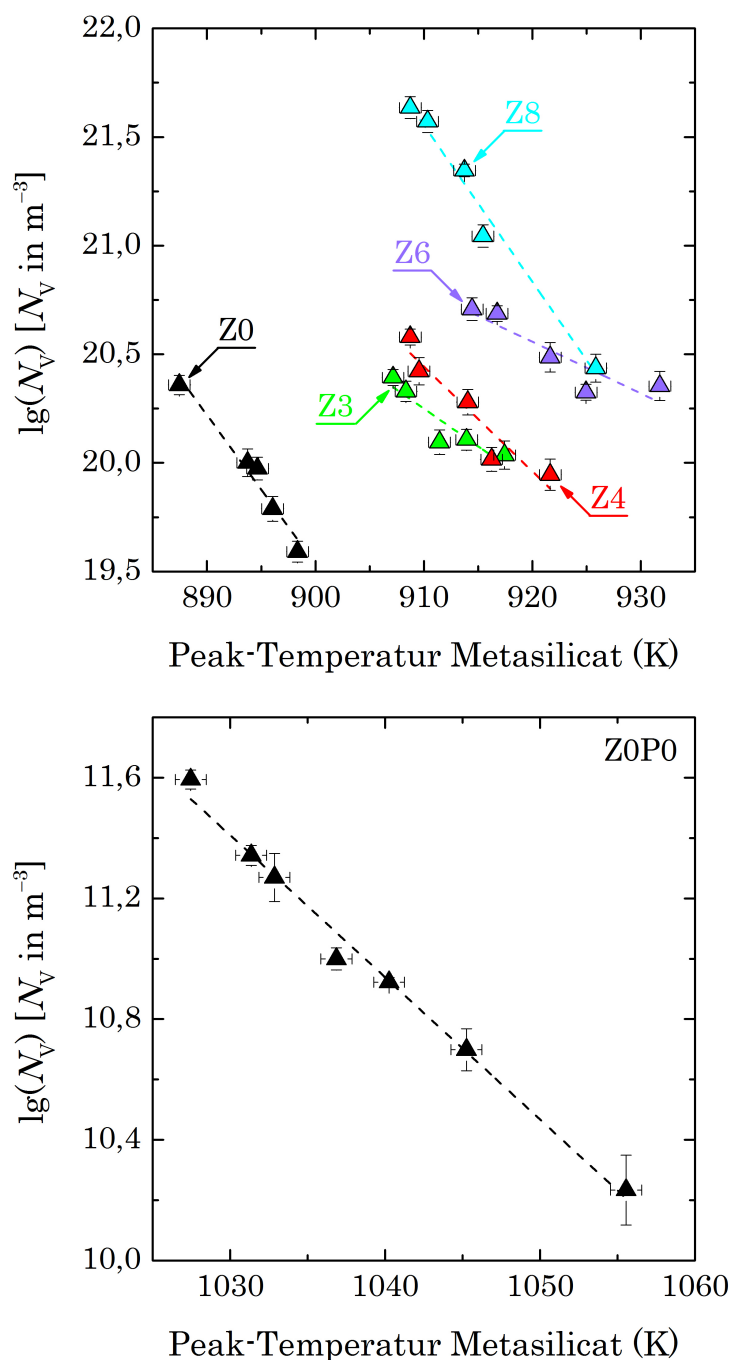
Die heterogene Keimbildungsratenkurve konnte im Lithiumdisilicat-System bisher nicht betrachtet werden, da die Entwicklungstemperaturen in der Zwei-Stufen-Methode in der Regel in einem Temperaturbereich von  $T/T_s = 0,64\text{--}0,75$  liegen [28, 30, 142, 144] und die heterogene Keimbildung dadurch überdeckt wurde. Daher konnte HET bisher über die traditionelle Methode nicht von HOM unterschieden werden, insbesondere als ein anderer Keimbildungsprozess, der im Temperaturbereich der Kristallentwicklung stattfindet. Im Vergleich zu Ray et al. [204, 205] kann die Oberflächen- von der Volumenkeimbildung mittels den in dieser Arbeit vorgestellten Methoden nicht nur unterschieden, sondern auch quantitativ beurteilt werden.

### 6.3. Der Einfluss von $\text{ZrO}_2$ auf die Kristallisation von Lithiumdisilicat-Glaskeramiken

Im Gegensatz zu dem oben betrachteten Lithiumdisilicat-System, weisen die mehrkomponentigen Gläser ( $\text{ZrO}_2$ -haltig), wie in den Abbildungen C.6 und F.1 im Anhang gezeigt, eine Volumenkeimbildung auf, die eine Oberflächenkeimbildung vollständig zu unterdrücken scheint. Damit sind diese Gläser ein typisches Beispiel für ein „island“-Gefüge wie in Abbildung 1.1, Mitte. D. h. im Gegensatz zu Lithiumdisilicat [198, 204, 205, 233], das ein typisches Beispiel für ein „coast-island“-Gefüge (Abbildung 1.1, rechts) ist, sind die Kristallisationspeaks in der DSC von der Oberflächenkeimbildung unbeeinflusst. Die effektive Keimbildungsrate muss daher ebenso wie beim Cordierit [6] eine monomodale Kurve abbilden. Insbesondere scheint die Ursache für die Volumenkeimbildung in diesen Gläsern in der Zuga-

be von  $P_2O_5$  zu liegen. Es wurde bereits gezeigt, dass die Zugabe von  $P_2O_5$  zu einem stöchiometrischen Lithiumdisilicat [165], zu einem nicht-stöchiometrischen Lithiumsilicat-Glas [167] und zu mehrkomponentigen Gläsern [13] eine heterogene Volumenkeimbildung verursacht. Diese wird auf die Entmischung von amorphem Lithiumorthophosphat im frühen Stadium der Keimbildung zurückgeführt [13]. Da diese Glas-in-Glas-Phasenentmischung bereits vor der Lithiummetasilicat-Kristallisation stattfindet [13, 185], wird vermutet, dass die Entmischung einen Einfluss auf die Lithiummetasilicat-Keimbildung ausübt. Daher wird an dieser Stelle angenommen, dass die Kristallisationspeaks vom Lithiummetasilicat in den Abbildungen 5.11 und F.4, oben im Anhang und damit die Peakverschiebungen in Abbildung 5.12, oben von einer Oberflächenkristallisation unbeeinflusst sind. Es sei erwähnt, dass der Kristallisationspeak des Metasilicates im Upscan (Abbildung C.6 im Anhang) einen Einfluss der Probenform (Monolith oder Pulver) zeigt. So verschiebt sich der Peak mit sinkendem Oberfläche- zu Volumenverhältnis zu niedrigeren Temperaturen und die in diesen Systemen vorherrschende Volumen-kristallisation (Abbildung F.1 im Anhang) wird bestätigt. D. h. die Höhen der Peakverschiebungen ( $T_{P0} - T_{P1}$ ) in Abbildung 5.12, oben können durch die Probenform beeinflusst werden. Demnach wird die Höhe in der weiteren Betrachtung nicht berücksichtigt.

Um  $T_{P1}$  mit  $N_V$  zu korrelieren, wurden, wie im Kapitel „Ergebnisse“ bereits beschrieben, die geätzten Strukturen gezählt (Abbildung 5.16, obere und mittlere Reihe) und mittels Gleichung (22) und der Bildgröße auf das Volumen bezogen. Dabei wurde zunächst  $T_{max}$  am Beispiel von Z3 überprüft. Da  $N_V = (11 \pm 1) \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  bei  $T_{KB} = 813 \text{ K}$  ( $\approx T_{max}$ ),  $N_V = (4,8 \pm 0,5) \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  bei  $T_{KB} = T_{max} + 26 \text{ K}$  und  $N_V = (6 \pm 1) \times 10^{19} \text{ m}^{-3}$  bei  $T_{KB} = T_{max} - 14 \text{ K}$  für eine Temperung von  $t = 5 \text{ min}$  bei  $T_{KB}$  und  $t = 10 \text{ min}$  bei  $T = 863 \text{ K}$  betragen, wird  $T_{max}$  bestätigt. An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass sich eben diese Kristallanzahldichten ergeben, da die Proben im Gegensatz zu allen anderen in dieser Arbeit für  $t = 10 \text{ s}$  in HF-Säure mit einem Massenanteil = 3% geätzt wurden. Der Einfluss der Ätzbedingungen auf die Größe der geätzten Strukturen und auf  $N_V$  ist im Anhang E. dargelegt. Zur Bestimmung der Keimbildungsratenkurven des Lithiummetasilicates in den Gläsern Z0–Z8 und Z0P0 nach der Wakasugi-Methode [133, 134] werden zunächst die ermittelten  $\lg(N_V)$  in Abhängigkeit von  $T_{P1}$  aufgetragen (Abbildung 6.12).

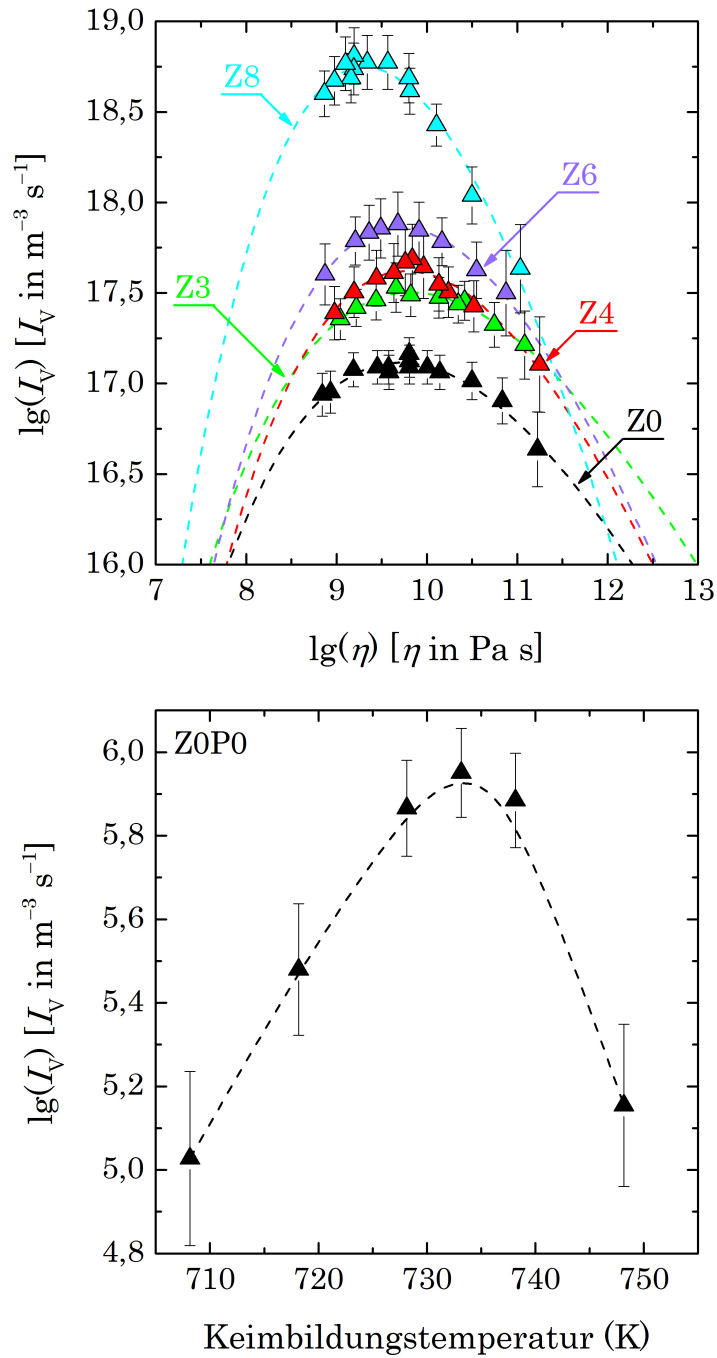


**Abbildung 6.12:**

Logarithmus von  $N_V$  des Metasilicates in Abhängigkeit von  $T_{P1}$ ; oben: Z0–Z8 und unten: Z0P0. Die Fehlerbalken entsprechen den 0,95-Konfidenzintervallen. Die gestrichelten Linien sind die besten linearen Anpassungen an die Daten.

Aufgrund der logarithmischen Auftragung wird die zeitliche exponentielle Abhängigkeit von  $T_{P1}$  (Abbildung 5.15) berücksichtigt. Daher weisen alle Kurven in Abbildung 6.12 lineare Verläufe auf, wie es für ein stöchiometrisches Lithiumdisilicat bereits gezeigt wurde [133]. Die gestrichelten Linien stellen die besten linearen An-

passungen an die Daten dar. Die Auftragung bestätigt, dass die Wakasugi-Methode auch für die hier untersuchten Gläser geeignet ist. Dabei sei noch einmal erwähnt, dass die Gläser Z3, Z4, Z6 und Z8 einen im Vergleich zu Abbildung 5.17 zusätzlichen Datenpunkt bei den jeweiligen höchsten  $T_{P1}$  zeigen. Dadurch vergrößert sich der zur Anpassung der Daten verfügbare Bereich im Wakasugi-Plot und es wird eine größere Sicherheit für den Fit gewährleistet. Die unterschiedlichen Steigungen und Achsenabschnitte in dieser Darstellung sind, wie im Kapitel „Grundlagen“ bereits erwähnt, auf die unterschiedlichen Zusammensetzungen zurückzuführen. Mit Hilfe dieser Parameter werden im nächsten Schritt die Keimbildungsraten für alle nach der Marotta-Methode [125, 126] ermittelten Keimbildungstemperaturen (Abbildung 5.12) berechnet. Dabei wird angenommen, dass die Induktionszeit vernachlässigbar klein ist (stationäre Keimbildung) und dass in den Ausgangsgläsern keine eingefrorenen Kristalle vorhanden waren. D. h. die Höhen der Marotta-Kurven können nun quantifiziert werden.



**Abbildung 6.13:**

Keimbildungsrate in Abhängigkeit von oben: der Viskosität der Gläser Z0–Z8 und unten: der Keimbildungstemperatur von Z0P0. Die Fehlerbalken ergeben sich aus den 0,95-Konfidenzintervallen von  $N_V$  aus der Anpassung in der Wakasugi-Methode [133, 134]. Die gestrichelten Linien zeigen die besten Anpassungen mittels einer quadratischen Funktion.

Abbildung 6.13, oben zeigt eine Zunahme von  $I_V$  um 1,6 Größenordnungen zwischen Z0 und Z8. D. h.  $\text{ZrO}_2$  scheint hier als Keimbildner zu wirken.

Um die Rolle von  $\text{ZrO}_2$  genauer beurteilen zu können, da in diesen Systemen

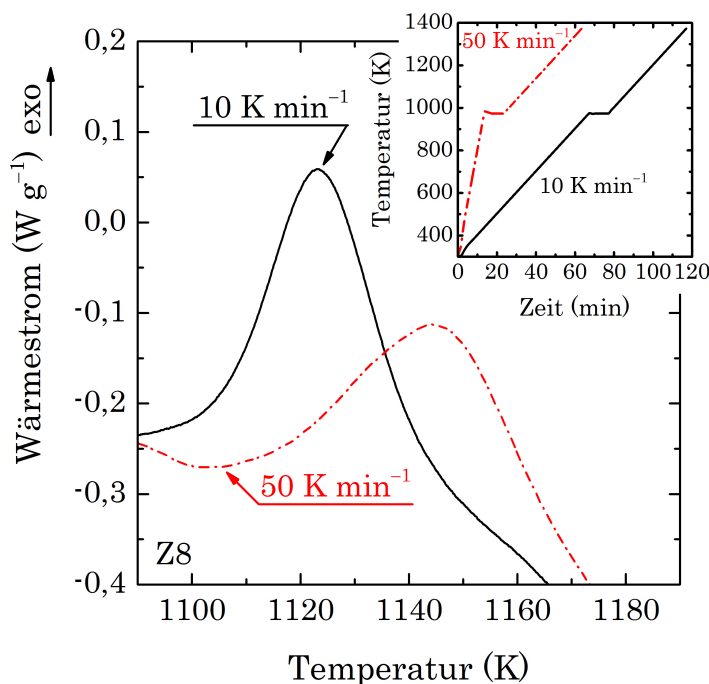


bereits  $\text{P}_2\text{O}_5$  als Keimbildner wirken wird, wurden Zusammensetzungen erschmolzen, die Z0 und Z8 ähnlich sind, aber kein (oder einen vernachlässigbar kleinen Anteil)  $\text{P}_2\text{O}_5$  enthalten. So zeigt das Z0P0 neben einer ausgeprägten Oberflächenkeimbildung (für vorgekeimte Proben nicht gezeigt, sonst Abbildung F.3, Mitte im Anhang) ebenfalls eine Volumenkeimbildung (Abbildung 5.16, untere Reihe). Diese ist jedoch im Vergleich zu Z0 bezüglich  $I_{\max}$  etwa 11 Größenordnungen niedriger (Abbildung 6.13, unten). Dies beweist die heterogene Keimbildung aufgrund der Zugabe von  $\text{P}_2\text{O}_5$  in Z0 und damit auch in den  $\text{ZrO}_2$ -haltigen Gläsern. Dagegen weist Z8P0, wie bereits in den Abbildungen 5.10, Mitte, 5.12, unten und 5.13 gezeigt, eine ausgeprägte Oberflächenkeimbildung, aber keine (oder eine vernachlässigbar kleine) Volumenkeimbildung auf.  $\text{ZrO}_2$  hat im Z8P0 demnach die gleiche Auswirkung wie in einem stöchiometrischen Lithiumdisilicat [206] und in dem Z8P0 ähnlichen Zusammensetzungen [234], es wirkt als Glasbildner. Daraus folgt, dass  $\text{ZrO}_2$  nur in Kombination mit  $\text{P}_2\text{O}_5$  keimbildend für Lithiummetasilicat wirkt.

Des Weiteren wurden die Keimbildungsratenkurven zur Beurteilung des Einflusses von  $\text{ZrO}_2$  auf die kinetische Barriere in Abhängigkeit von der mittels Penetrations- und Rotationsviskosimetrie bestimmten Viskositäten aufgetragen (Abbildung 6.13, oben). Demnach liegen alle  $I_{\max}$  bei  $\eta \approx 10^{9.7}$  Pa s, Z8 ausgenommen. Obwohl  $I_{\max}$  im Z8 zu niedrigeren Viskositäten verschoben ist ( $\eta \approx 10^{9.3}$  Pa s), ist die Steigerung der Keimbildungsrate gegenüber Z0 deutlich, da  $I_v$  im Z8 bei  $\eta \approx 10^{9.7}$  Pa s um 1,2 Größenordnungen höher liegt als bei Z0. Da  $\text{ZrO}_2$  einen vernachlässigbar kleinen Effekt auf die Viskositätsabhängigkeit von  $I_{\max}$  ausübt, scheint  $\text{ZrO}_2$  weniger die kinetische als vielmehr die thermodynamische Barriere zu beeinflussen.

Die thermodynamische Barriere hängt insbesondere von der Glas-in-Glas-Phasentrennung im System aufgrund der Bildung von amorphem  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und den dadurch verursachten lokalen Heterogenitäten ab [13, 185]. In den bei den Keimbildungstemperaturen getemperten Proben ist in keiner XRD-Analyse eine  $\text{ZrO}_2$ -haltige kristalline Phase festzustellen (Abbildung 5.22). D. h.  $\text{ZrO}_2$  scheint nicht als ein „typischer“ Keimbildner in Form der Ausscheidung von kristallinen Phasen zu wirken [168]. Vielmehr scheint  $\text{ZrO}_2$  die Entmischung von amorphem  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  zu fördern, d. h. die Anzahl an Tröpfchen zu erhöhen oder die Wirksamkeit der Phasengrenze zwischen  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  und Glasmatrix für die heterogene Keimbildung von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  zu steigern. D. h. die heterogene Keimbildung wird durch amorphe Phasengrenzen (und chemische Gradienten innerhalb der Grenze zwischen chemisch verschiedenen Phasen) [163, 164, 235], insbesondere in Lithiumdisilicat-basierten Glaskeramiken [13, 185], verursacht.

Da für  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  kein  $T_{\text{max}}$  ermittelt werden konnte (Abbildung 5.14, unten) und  $T_{\text{P}_3}$  stark von der Keimbildungszeit für  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  abhängt (Abbildung F.10 im Anhang), wird der von Höland & Beall [13] vorgeschlagene Mechanismus der  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristallisation ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (kristallin) +  $\text{SiO}_2$  (amorph)  $\rightarrow$   $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (kristallin)) bestätigt. Das bedeutet insbesondere, dass das  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Gefüge von der Einstellung des  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Gefüges abhängt.



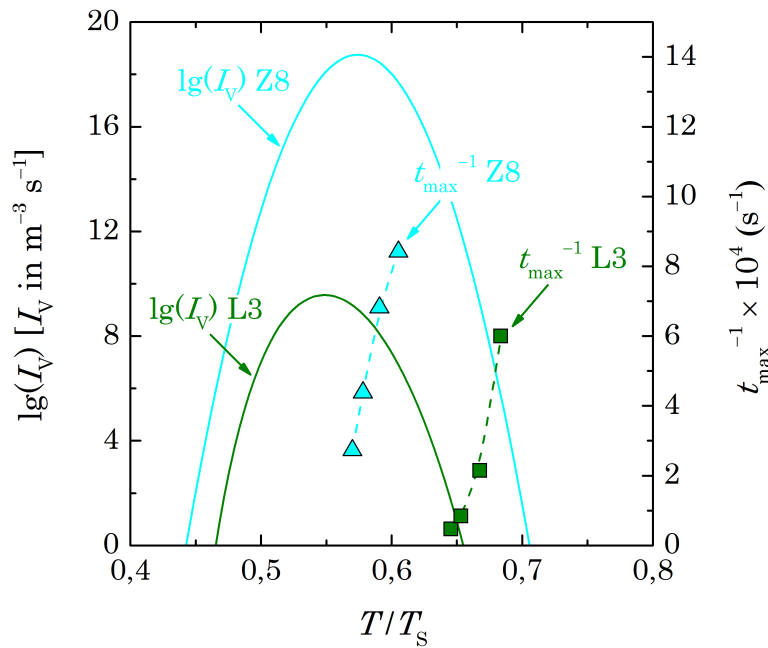
**Abbildung 6.14:**

$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristallisationspeaks in Abhängigkeit von der Heizrate zur Haltestufe der  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Kristallisation. Im inneren Diagramm sind die Temperaturprogramme dargestellt.

Abbildung 6.14 zeigt am Beispiel von Z8 die Lage der  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristallisationspeaks, nachdem die Probe vorher mit Heizraten von  $h' = 10$  oder  $50 \text{ K min}^{-1}$  bis zur Entwicklungsstufe des  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  aufgeheizt und dort für  $t = 10 \text{ min}$  gehalten wurde. Da der Keimbildung von Metasilicat während des Aufheizens mit  $h' = 50 \text{ K min}^{-1}$  nicht genügend Zeit gegeben wird, d. h. die zur Umwandlung oder Katalyse benötigte Oberfläche von Metasilicat kleiner ist als bei  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$ , kristallisiert das Disilicat erst bei höheren Temperaturen. Zusammen mit Abbildung F.10 im Anhang und besonders Abbildung 5.27 wird deutlich, dass ein Disilicat-Gefüge mit vielen kleinen Kristallen entsteht, wenn vorher eine ausgeprägte Metasilicat-Kristallisation erlaubt wird. Dementsprechend entwickelt sich ein Disilicat-Gefüge mit weniger großen Kristallen, wenn die Metasilicat-Kristallisation nicht durch entsprechende Haltestufen oder kleine Heizraten gefördert wird. Dies bestätigt die

von Apel et al. [182] festgestellten Unterschiede des Disilicat-Gefüges im gleichen System, wenn unterschiedliche Wärmebehandlungen durchgeführt werden.

Wie in den Abbildungen 5.19 und F.6 im Anhang zu sehen ist, kristallisieren die hier untersuchten Gläser bereits während der Keimbildungsstufe. Demnach müssen sich die Keimbildung und das Kristallwachstum (Tammann'sche Kurven [2]) in diesen Gläsern im Vergleich zum Lithiumdisilicat stark überlappen. Um dies zu untersuchen, wurden die Volumen-Keimbildungsratenkurven und die reziproken  $t_{\max}$  von L3 (Abbildungen 6.11 und 5.6, oben) und Z8 (Abbildungen 6.13, oben und 5.19) in Abbildung 6.15 aufgetragen.



**Abbildung 6.15:**

Überlappung der Keimbildungsraten im Volumen mit den reziproken Zeiten der maximalen Umwandlungsrate ( $\sim$  Kristallwachstumsrate) während der isothermen Temperung in der DSC für L3 (Abbildungen 6.11 und 5.6, oben) und Z8 (Abbildungen 6.13, oben und 5.19). Dabei wurden die  $T_s$  von  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  und  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  [210] entnommen.

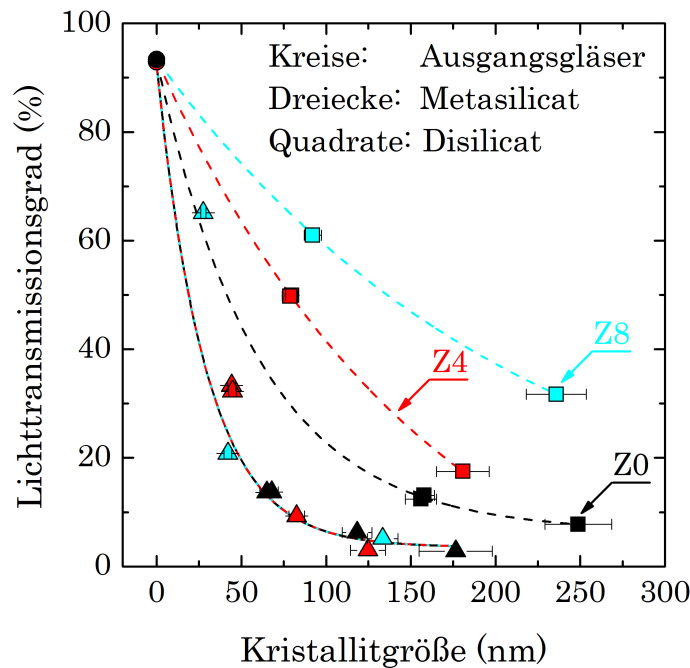
Aus dieser Auftragung kann festgestellt werden, dass die Kristallwachstumsratenkurve ( $t_{\max}^{-1} \sim U$ ) von  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  deutlich außerhalb der Keimbildungsratenkurve liegt. Damit überlappen die Keimbildung von  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  im Volumen und dessen Kristallwachstum nur wenig in diesem System. Es sei darauf hingewiesen, dass die Überlappung im Fall der Oberflächenkeimbildung wesentlich größer ist, da sich das Maximum der heterogenen Keimbildungsrate bei etwa  $0,88 T_s$  befindet. Bei solchen Temperaturen ist  $U \approx U_{\max}$  (mit  $U_{\max}$  als maximale stationäre Kristallwachstumsrate) [152]. Daher kann es beim Abkühlen einer Lithiumdisilicat-Schmelze zu einer

unerwünschten Kristallisation an der Oberfläche kommen. Im Vergleich dazu zeigt Z8 einen großen Überlappungsbereich zwischen der Keimbildung von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  im Volumen und dessen Kristallwachstum. Dies bestätigt wiederum den heterogenen Charakter der Keimbildung des Metasilicates in diesem System, da die Ratenkurve von HET bei kleineren Unterkühlungen liegt als bei HOM (Vergleich Abbildung 1.3). Zudem erklärt ein großer Überlappungsbereich, dass es in den Experimenten zur Bestimmung der Viskosität mittels Rotationsviskosimetrie nicht möglich war unterhalb von  $T_s$  des  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  Werte aufzunehmen. Bei diesen Temperaturen beginnt die Schmelze augenblicklich mit der Kristallisation. Das bedeutet weiterhin, dass ein statistisches Experiment in diesem System sehr kurze  $\tau_i$  liefern würde.

Die Kristallisation der hier untersuchten mehrkomponentigen Lithiumdisilicat-Glaskeramiken, insgesamt betrachtet, zeigt eine durch  $\text{ZrO}_2$  begünstigte Keimbildung von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , d. h. letztere wird beschleunigt. Dies steht im Gegensatz zu der von Höland & Beall [13] beschriebenen der Rolle von  $\text{ZrO}_2$  in solchen Systemen. Trotz der hohen Keimbildungsrate entwickelt sich kein höherer kristalliner Anteil an  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  in den  $\text{ZrO}_2$ -haltigen Gläsern gegenüber Z0 (Abbildung 5.23, oben und Tabelle 5.2), da  $\text{ZrO}_2$  in keine der kristallinen Phasen eingebaut wird und auch nicht als eigenständige kristalline Phase entsteht (Abbildungen 5.9, unten, 5.22 und F.2, unten im Anhang). Daher scheint  $\text{ZrO}_2$  im Restglas zu verbleiben. Wie bereits erläutert wurde, hängt die  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristallisation stark vom  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Gefüge ab. Es sei darauf hingewiesen, dass Z0 (Abbildungen 5.22, oben und F.2, unten im Anhang), wie in einer Z0-ähnlichen Zusammensetzung [182], gleichzeitig zur  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Kristallisation ebenfalls eine geringfügige  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristallisation aufweist. Diese war jedoch zu gering, um quantitativ bestimmt werden zu können (Tabelle 5.2). Es wird vermutet, dass die konkurrierende Keimbildung von Meta- und Disilicat auf lokale Heterogenitäten im Glas zurückgeführt werden kann, insbesondere verursacht die Entmischung von  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  chemische Gradienten innerhalb der Glasmatrix [236]. Dagegen wird die gleichzeitige Kristallisation der beiden Phasen in den  $\text{ZrO}_2$ -haltigen Gläsern unterdrückt (Abbildungen 5.22, Mitte und unten und 5.9, unten), wie auch in einer ähnlichen Zusammensetzung bis etwa  $T = 1023 \text{ K}$  von Zhang et al. [186] und Soares et al. [237] gezeigt wurde. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Kristallitgrößen von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  in den  $\text{ZrO}_2$ -haltigen Gläsern abnehmen (Abbildung 5.27). Dies scheint zum einen mit der hohen Keimbildungsrate von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (Abbildung 6.13, oben) zusammenzuhängen und zum anderen mit einem diffusiven Wachstum von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  (Abbildungen 5.21 und F.9 im Anhang). Es wird angenommen, dass die Bildung von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  eine Erhöhung der Viskosität unmittelbar

in der Nähe der Kristalle zur Folge hat. Bei der Kristallisation von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  wird der Glasmatrix Lithium entzogen. Daher entsteht um die Kristalle ein chemischer Gradient, der hauptsächlich  $\text{SiO}_2$  und  $\text{ZrO}_2$  enthält. Da neben  $\text{SiO}_2$  [223] auch  $\text{ZrO}_2$  als Glasbildner wirkt [186, 206, 207], erhöht sich die Polymerisation des Glasnetzwerkes, infolgedessen die Viskosität zunimmt. Ein solcher Gradient wirkt demnach als Diffusionsbarriere für das Kristallwachstum. Beim Vergleich der gemessenen kristallinen Anteile an  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  in Tabelle 5.2 und der Ausgangszusammensetzungen in Tabelle 4.1 kann außerdem festgestellt werden, dass die kristallinen Anteile unter Berücksichtigung der Ausscheidung von amorphem  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  (das bei höheren Temperaturen auskristallisiert [13, 185], siehe jeweils unten Abbildungen 5.9 und F.2 im Anhang) unter Verbrauch des vollständigen Anteils  $\text{P}_2\text{O}_5$  höher sind als nach den Ausgangszusammensetzungen vorhanden sein dürften. Dies ist ein Hinweis darauf, dass während der Kristallisation Mischkristalle entstehen, wie es bereits im binären System  $\text{Li}_2\text{O}$ – $\text{SiO}_2$  anhand unterschiedlicher Zusammensetzungen in der XRD-Analyse gezeigt wurde [238].

Da auch das Gefüge einer Glaskeramik einen entscheidenden Einfluss auf die Eigenschaften ausübt [8], sollen im folgenden Teil der Diskussion die optischen Eigenschaften in Form der Transmission der kristallisierten Proben mit den charakteristischen Gefügen (Tabelle 4.2 sowie Abbildungen 5.27 und 5.28) näher betrachtet werden.



**Abbildung 6.16:**

Lichttransmissionsgrad in Abhängigkeit von der Kristallitgröße. Die unterschiedlichen Symbole stehen für die amorphe und die kristallinen Phasen der Proben. Die gestrichelten Linien dienen als visuelle Führung.

Um die optischen Eigenschaften im sichtbaren Wellenlängenbereich mit dem Gefüge (Abbildungen 5.27 und 5.28) zu korrelieren, sind die Werte für den Lichttransmissionsgrad aus Tabelle 5.2 in Abbildung 6.16 in Abhängigkeit von der Kristallitgröße ( $r_e$  nach Gleichung (22) als Mittelwert aus den 20 größten Kristallen in 10 REM-Aufnahmen) aufgetragen. Diese Auftragung bestätigt den optischen Eindruck der getemperten Proben in den Abbildungen 5.27 und 5.28. Insbesondere nimmt die Transmission mit steigendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt bei gleichen Wärmebehandlungen zu, da die Kristallitgröße abnimmt. Damit kann aber nicht erklärt werden, dass die Proben mit einem Disilicat-Gefüge bei ähnlichen Kristallitgrößen wie im Metasilicat-Gefüge innerhalb einer Zusammensetzung höhere Transmissionswerte aufweisen.

Da die Transparenz von solchen Materialien nicht nur von der Kristallitgröße, sondern auch von dem Brechzahlunterschied zwischen Kristall und Restglasmatrix abhängt [239, 240], werden die Brechzahlen der Restglasmatrix  $b'$  nach dem Tempern mit Hilfe der Methode von Huggins & Sun [241] abgeschätzt und mit den Brechzahlen der  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ - und  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristalle verglichen (Tabelle 6.2).

**Tabelle 6.2:**  
Dichte der getemperten Proben  $\rho$  und Brechzahl des Restglases  $b'$ .

Glas	Temperaturprogramm	Phase	$\rho$ (g cm <sup>-3</sup> )	$b'$
Z0	793 K, 150 min + 973 K, 10 min	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2,370	1,492
Z0	793 K, 215 min + 973 K, 10 min	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> **	2,373	1,483
Z0	973 K, 10 min	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2,370	1,485
Z0*	973 K, 10 min	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2,369	1,490
Z0	793 K, 150 min + 973 K, 10 min + 1113 K, 10 min	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,401	1,489
Z0	793 K, 215 min + 973 K, 10 min + 1113 K, 10 min	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,402	1,497
Z0	973 K, 10 min + 1113 K, 10 min	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,400	1,437
Z4	813 K, 140 min + 973 K, 10 min	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2,431	1,514
Z4	813 K, 160 min + 973 K, 10 min	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2,433	1,520
Z4	973 K, 10 min	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2,429	1,462
Z4*	973 K, 10 min	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2,426	1,421
Z4	813 K, 140 min + 973 K, 10 min + 1103 K, 15 min	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,456	1,535
Z4	813 K, 160 min + 973 K, 10 min + 1103 K, 15 min	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	2,458	1,534
Z4	973 K, 10 min + 1103 K, 15 min	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> **	2,456	1,539
Z8	852 K, 40 min + 973 K, 10 min	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2,494	1,510
Z8	973 K, 10 min	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2,497	1,513
Z8*	973 K, 10 min	Li <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub>	2,490	1,507
Z8	852 K, 40 min + 973 K, 10 min + 1098 K, 20 min	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> **	2,512	1,564
Z8	973 K, 10 min + 1098 K, 20 min	Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> **	2,511	1,566

\*  $h' \approx 140 \text{ K min}^{-1}$

\*\* Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> oder Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

innerhalb des Fehlers

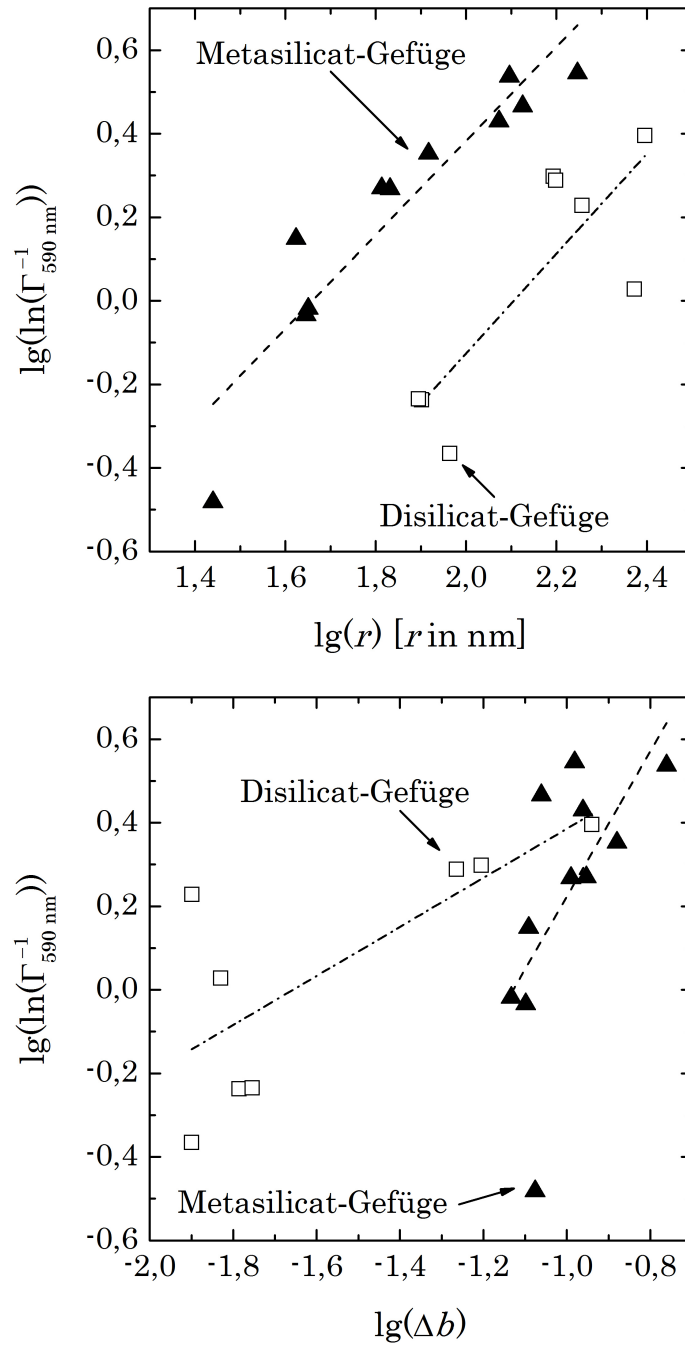
Die in Tabelle 6.2 zusammengefassten Dichten der getemperten Proben wurden mittels Archimedes bestimmt. Mit Hilfe dieser Dichten (Abbildung F.12 im Anhang), der Dichte der Kristalle [30, 215, 242] und der kristallinen Anteile (Tabelle 5.2) konnten die Dichte (über die partiellen Dichten [243]) und die Zusammen-

setzung des Restglases berechnet werden. Anschließend wurden die Brechzahlen des Restglases mit Hilfe der Faktoren nach [241] ermittelt. Es sei darauf hingewiesen, dass der Anteil an  $\text{HfO}_2$  hierbei vernachlässigt wurde. Der Tabelle ist zu entnehmen, dass sich die Brechzahlen des Restglases zum einen mit zunehmendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt und zum anderen für die Disilicat-Gefüge denen der Kristalle angleichen (Mittelwerte der Brechzahlen von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ : 1,594 [244] und  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ : 1,552 [210]).

Mittels Gleichung (21) soll die Korrelation der Transmission mit der Kristallitgröße und dem Brechzahlunterschied der hier untersuchten Proben getestet werden. Entsprechend Gleichung (21) ergeben sich die Auftragungen in Abbildung 6.17. Dabei wird die Transmission bei  $\lambda = 590 \text{ nm}$  betrachtet, da die Brechzahlen der  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ - und  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristalle für eben diese Wellenlänge angegeben werden [244]. In beiden Auftragungen kann eine Korrelation zwischen den betrachteten Größen festgestellt werden. Wenn Gleichung (21) erfüllt ist, müssen sich Steigungen der linearen Funktionen (gestrichelte und gestrichelt/gepunktete Linien) von 3 ( $\ln(1/\Gamma) \sim r^3$ ) und 2 ( $\ln(1/\Gamma) \sim \Delta b^2$ ) ergeben. Jedoch ergeben sich durch die lineare Anpassung Steigungen von etwa 1 für die Abhängigkeit der Transmission von der Kristallitgröße (Abbildung 6.17, oben) sowie etwa 1,7 ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ , geschlossene Dreiecke) und etwa 0,6 ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , offene Quadrate) für die Abhängigkeit der Transmission vom Brechzahlunterschied (Abbildung 6.17, unten). Somit ist Gleichung (21) nicht erfüllt. Die Ursachen hierfür liegen in der Annahme von Kugeln als Kristallitform ( $r = r_e$ ), in dem abgeschätzten Brechzahlunterschied, in dem hohen kristallinen Anteil (kleine Distanzen zwischen den Kristallen) und in der Art der Wechselwirkung der Probe mit dem Licht. Wenn ein Teil des Lichtes zusätzlich zur Streuung auch absorbiert wird, erfolgt die theoretische Beschreibung der Wechselwirkung von Licht mit Materie über die Mie-Theorie [245]. Eine Lösung zur Entfaltung spektroskopischer Daten bezüglich der Streuung und Absorption von Licht durch verschiedene in der Probe vorhandene Spezies wurde bereits in einer mehrkomponentigen Lithiumalumosilicat-Glaskeramik (mit  $\text{ZrTiO}_4$  als Keimbildner) gezeigt [246].

Zusammenfassend ist zu sagen, dass die in dieser Arbeit gezeigten Resultate zum Einfluss des  $\text{ZrO}_2$ -Gehaltes und des Gefüges auf die Transmission in diesen mehrkomponentigen Glaskeramiken die Ergebnisse anderer Untersuchungen der optischen Eigenschaften in diesen Systemen bestätigt [182, 184]. Da diese Glaskeramiken neben vorteilhaften optischen Eigenschaften auch geeignete mechanische Eigenschaften besitzen, werden sie als Material für den restaurativen Zahnersatz eingesetzt [13].



**Abbildung 6.17:**

Überprüfung der Korrelation zwischen der Kristallitgröße (oben) sowie dem Brechzahlunterschied (unten) und der Transmission der getemperten Proben. Die durchbrochenen Linien zeigen die besten linearen Anpassungen.

## 7. Schlussbetrachtung

In dieser Arbeit wurde die Kinetik der Keimbildung von stöchiometrischem Lithiumdisilicat und von einer Reihe von mehrkomponentigen Lithiumdisilicat-Glaskeramiken ( $\text{ZrO}_2$ -haltig), die in der restaurativen Zahntechnik eingesetzt werden, untersucht. Beiden Systemen ist ein heterogener Charakter der Keimbildung gemeinsam. Als Ergebnis nach dem Kristallwachstum wird jede der drei im Abschnitt „Einleitung und Motivation“ schematisch dargestellten typischen Arten der Kristallisationsgefüge durch die untersuchten Systeme repräsentiert. Im folgenden Abschnitt sollen die Begründungen, die für den Beweis der eingangs gestellten Thesen sprechen, dargelegt werden.

### These 1

*Auch in hochviskosen Flüssigkeiten, wie silicatischen Schmelzen, kann die stochastische Natur der Keimbildung mittels zyklischer Kühl- und Heizphasen an einer einzelnen Probe nachgewiesen werden.*

Mittels der zyklischen Unterkühlung der hochviskosen stöchiometrischen Lithiumdisilicat-Schmelze konnte die stochastische Natur der Keimbildung sowohl im isothermen als auch im isochronen Betriebsmodus der DSC nachgewiesen werden. Die statistischen Verteilungen der Zeitverzüge (isotherm) und der Keimbildungstemperaturen (isochron) entsprechen dabei denen in wässrigen Systemen und spiegeln den universellen Charakter der Natur des Phasenübergangs in einer unterkühlten Flüssigkeit wieder. Die individuellen Formen der exothermen Signale zeigen zudem, dass die Kristallisation von nur einem oder sehr wenigen Kristallen in der Probe ausgeht.

Weitere Experimente können dazu beitragen, die hier gewonnenen Erkenntnisse zur Keimbildung als stochastischer Prozess zu erweitern. Eine Kombination aus Mikroskopie und temporärer Avrami-Analyse der isothermen Kristallisationspeaks könnte Aufschluss über die Mechanismen, die zu solchen Formen führen, geben. Um die Daten für den inhärenten Zeitverzug zu verifizieren, müssen solche Experimente sowohl mit identischen Ausgangszusammensetzungen als auch im gleichen Tiegel durchgeführt werden. Außerdem wäre es vorteilhaft die Proben noch schneller unterkühlen zu können. Im Hochtemperaturbereich fehlt bis zu diesem Zeitpunkt eine technische Lösung für solche Anforderungen.

Die durchgeführten statistischen Experimente zeigen deutlich, dass die Wahrscheinlichkeitsverteilung der Bildung von Kristallen bei der Bestimmung von kri-

tischen Kühlraten berücksichtigt werden muss. Andernfalls können diese unterschätzt werden und es kann zu einer unerwünschten Entglasung kommen. Über die Verschiebung der aus dieser Methode gewonnenen Verteilungskurven kann zudem die Effektivität von Keimbildnern durch den Einsatz wesentlich geringerer Probenzahlen geprüft werden.

## These 2

*Die Tammann'schen Kurven geben die Realität der Kristallisation besser wieder, wenn eine effektive Keimbildung (HOM + HET) betrachtet wird.*

Im stöchiometrischen Lithiumdisilicat konnte gezeigt werden, dass es eine von der homogenen thermisch separierte heterogene Keimbildungsratenkurve gibt. Beide temperaturabhängigen Kurven ergeben zusammen eine effektive Keimbildungsratenkurve, die eine bimodale Verteilung (HET bei kleinen und HOM bei großen Unterkühlungen) aufweist. Unter Berücksichtigung der Kristallwachstumsrate kann ein Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm für das stöchiometrische Lithiumdisilicat erstellt werden, das die durch HOM und HET hervorgerufene Entglasung zeigt und die tatsächliche Kristallisation beim Abkühlen und Aufheizen in diesem System beschreiben kann. Zum einen ist der Charakter der Kristallisation bei der Unterkühlung der Schmelze stets heterogen. Lithiumdisilicat kann demnach z. B. an der Tiegelwand oder an der Oberfläche der Schmelze kristallisieren. Zum anderen wird die Entwicklung der Keime zu Kristallen von sichtbarer Größe stets bei Temperaturen oberhalb von HOM durchgeführt. Da bei diesen Temperaturen HET aktiv ist, kommt es zusätzlich zur Volumen- auch zur Oberflächenkristallisation. Werden die Tammann'schen Kurven des stöchiometrischen Lithiumdisilicates entsprechend um die heterogene Keimbildungsratenkurve erweitert, können die sich in der Zwei-Stufen-Methode stets entwickelnden „coast-island“-Gefüge in diesem System erklärt werden.

Im Gegensatz zum stöchiometrischen Lithiumdisilicat zeigen die mehrkomponentigen Glaskeramiken ( $\text{ZrO}_2$ -haltig) eine monomodale effektive Keimbildungsratenkurve. Aufgrund der Zugabe von Keimbildnern wird die homogene Keimbildungsratenkurve in diesen Systemen von der heterogenen dominiert und tritt faktisch nicht auf. Zudem wird die Oberflächenkeimbildung in diesen Systemen aufgrund der hohen Keimbildungsraten im Volumen unterdrückt. D. h. die effektive Keimbildungsratenkurve besteht ausschließlich aus HET im Volumen. Anders als im stöchiometrischen Lithiumdisilicat würde sich in diesen Systemen demnach unter Berücksichtigung der Kristallwachstumsrate ein Zeit-Temperatur-Umwandlungs-

diagramm ergeben, das nur die durch HET im Volumen verursachte Kristallisation aufweist und die zu beobachtenden „island“-Gefüge erklärt.

### These 3

*Die temporäre Avrami-Analyse ermöglicht die Entfaltung eines thermoanalytischen Signals in verschiedene Stadien und Mechanismen der Kristallisation wie z. B. Oberflächen- und Volumen kristallisation, wobei insbesondere die Rate der schnell ablaufenden Oberflächenkeimbildung mittels der JMAK-Gleichung berechnet werden kann.*

In dieser Arbeit konnte die Oberflächenkeimbildung im stöchiometrischen Lithiumdisilicat erstmals mit Hilfe der temporären Avrami-Analyse aus isothermen DSC-Signalen extrahiert und quantifiziert werden. Wird die zu untersuchende Probe mit möglichst hoher Heizrate auf eine Temperatur innerhalb des Überlappungsgebietes von Keimbildung und Kristallwachstum gebracht, kann die Volumenkeimbildung vollständig unterdrückt werden. Die sich entwickelnden exothermen Plateau-ähnlichen Signale repräsentieren die Kristallisation der Probenoberfläche. Dabei ist die Keimbildung an der Oberfläche bis zum Erreichen des Plateaus aktiv. Wenn die Probe vollständig während der isothermen Stufe kristallisiert („envelope“-Gefüge), kann die Zeit bis zum Ende der Keimbildung aus dem Maximum des temporären Avrami-Koeffizienten in Abhängigkeit des kristallinen Anteils bestimmt werden. Bei der Anwendung dieser Methode müssen einige Punkte berücksichtigt werden. Auf der einen Seite werden die Keimbildungsraten an der Oberfläche unterschätzt. Die Hauptursachen hierfür liegen in der Annahme einer stationären Keimbildung und in der Anwendung der für den Umsatz von Volumina gedachten JMAK-Gleichung. Daher wäre es zum einen vorteilhaft, wenn nicht-stationäre Effekte zu Beginn der Keimbildung und Sättigungseffekte bis zum Maximum des temporären Avrami-Koeffizienten berücksichtigt werden. Zum anderen kann die Verwendung eines Ansatzes zur Quantifizierung der Umwandlungskinetik von Flächen statt Volumina zu einer weiteren Verbesserung der quantitativen Beschreibung der Oberflächenkeimbildung führen. Auf der anderen Seite kann die hier eingeführte Methode für jedes an der Oberfläche keimbildende System angewendet werden, wenn der Kristallisationspeak während der isothermen Stufe vollständig erfasst wird. D. h. Temperatur und Heizrate müssen so gewählt werden, dass das Glas weder vor Erreichen der isothermen Stufe noch danach kristallisiert. Idealerweise werden mit dieser Methode Signale untersucht, die von Anfahreffekten in der DSC nicht beeinflusst sind.

## These 4

*Zusätzlich zur homogenen temperaturabhängigen Keimbildungsratenkurve eines stöchiometrischen Lithiumdisilicat-Glases muss eine heterogene temperaturabhängige Keimbildungsratenkurve existieren, die sich mittels der Kombination aus wiederholten Unterkühlungen von statistischer Signifikanz und der temporären Avrami-Analyse (die an der Oberfläche entstehenden Nanokristalle müssen ab  $t_K$  einen topokinetischen Wechsel vollziehen) ermitteln lässt.*

Aus der zyklischen Unterkühlung der Schmelze kann die Keimbildungsrate über den durchschnittlichen Zeitverzug bis zur Bildung des ersten Keims unter der Annahme einer stationären Keimbildung berechnet werden. Dabei haben die isochronen Unterkühlungsexperimente gegenüber den isothermen die Vorteile, dass die Probe in jedem Lauf kristallisiert und Zeit eingespart wird. Die isothermen Unterkühlungsexperimente haben ihrerseits den Vorteil, dass die Daten nicht entfaltet werden müssen. D. h. der durchschnittliche Zeitverzug kann unmittelbar aus den gemessenen Daten bestimmt werden. Da die statistischen Unterkühlungsexperimente bei hohen Temperaturen durchgeführt werden, ist HOM zu vernachlässigen und der Charakter der Keimbildung muss heterogener Natur sein. Dies wird durch eine positive Temperaturabhängigkeit der Oberflächenkeimbildung in den isothermen Experimenten bei Temperaturen zwischen HOM und HET aus den statistischen Experimenten bestätigt. In diesen Experimenten vollziehen die gebildeten und wachsenden Kristalle beim Zusammenstoßen zum Zeitpunkt  $t_K$  einen topokinetischen Wechsel vom zweidimensionalen Wachstum an der Oberfläche zu einem eindimensionalen nadeligen Wachstum in das Volumen. Dies zeigt sich in Form einer Schulter im isothermen Plateau-ähnlichen DSC-Signal und als Maximum des temporären Avrami-Koeffizienten. Die Keimbildungsrate kann mit Hilfe der temporären Avrami-Analyse aus bereits genannten Gründen abgeschätzt werden. Die Versuchsergebnisse aus beiden Methoden führen zu einer heterogenen Keimbildungsratenkurve, die mittels eines nicht-klassischen Ansatzes theoretisch beschrieben werden kann. Darin weist ein Nanokristall im Gegensatz zum Makrokristall andere thermodynamische, d. h. größenabhängige Eigenschaften auf. Das Maximum der heterogenen Keimbildungsratenkurve liegt im stöchiometrischen Lithiumdisilicat bei deutlich höheren Temperaturen als das der homogenen Kurve.

## These 5

*Die Kombination von thermoanalytischen Methoden und mikroskopischen Untersuchungen ermöglicht die quantitative Bestimmung der temperaturabhängigen Keimbildungsratenkurve auch bei einer Serie von komplexen Gläsern zur Ermittlung des Effekts von Zusätzen wie z. B. Keimbildnern auf die Kinetik der Keimbildung unter erheblicher Material- und Zeitersparnis.*

Mit Hilfe von zwei Methoden, die thermoanalytische und mikroskopische Untersuchungen vereinen, wurden die mehrkomponentigen Glaskeramiken ( $\text{ZrO}_2$ -haltig) untersucht. Die Keimbildungsratenkurven konnten mit einem im Vergleich zur traditionellen Zwei-Stufen-Methode geringerem Zeitaufwand und großer Materialersparnis (pro DSC-Messung etwa  $m = 30 \text{ mg}$ ) ermittelt und damit der Einfluss von  $\text{ZrO}_2$  auf die Keimbildungskinetik effizient untersucht werden. Um die Keimbildungsratenkurve eines einzelnen Systems mit der traditionellen Methode ermitteln zu können, müssen die Kristallanzahldichten von mindestens 25 Proben (5 Temperaturen, jeweils 5 Keimbildungszeiten) bestimmt und die Raten aus der Steigung der zeitabhängigen Kristallanzahldichtekurven berechnet werden. Unter Berücksichtigung des linearen Zusammenhangs zwischen dem Logarithmus der Kristallanzahldichte und der sich für eben diese Proben in thermoanalytischen Messungen ergebenden Peaktemperatur (Wakasugi-Methode) reduziert sich die zu untersuchende Probenzahl auf 5 (1 Temperatur, 5 Keimbildungszeiten) für ein einzelnes System. Zur weiteren Verkürzung der 5 zu untersuchenden Keimbildungszeiten kann die Temperatur der maximalen Keimbildungsrate gewählt werden. Diese ergibt sich aus thermoanalytischen Messungen durch die Bestimmung der Verschiebung der Peaktemperaturen von vorgekeimten Proben im Vergleich zur Peaktemperatur einer nicht gekeimten Probe und deren Auftragung in Abhängigkeit von den jeweiligen Keimbildungstemperaturen, bei denen die Proben gleich lang getempert wurden (Marotta-Methode). Bei der Untersuchung einer Reihe von Zusammensetzungen führt die Kombination beider Methoden somit zu einem erheblich reduzierten experimentellen Aufwand.

## These 6

*Die Zugabe von  $\text{ZrO}_2$  zu einer Lithiumdisilicat-Glaskeramik, deren Gefüge sich effizient über thermoanalytische Methoden einstellen lässt, führt zu einer Erniedrigung der Keimbildungsraten von Lithiummeta- und Lithiumdisilicat.*

Die hier vorgestellten Experimente führen zu einem tieferen Verständnis der Kristallisation in den mehrkomponentigen Glaskeramiken ( $\text{ZrO}_2$ -haltig). Entgegen der gestellten These wirkt  $\text{ZrO}_2$  als Keimbildner für Lithiummetasilicat, hat jedoch keinen Einfluss auf die Keimbildung von Lithiumdisilicat. Hierfür spricht zum einen, dass die maximale Keimbildungsrate von Lithiummetasilicat in den  $\text{ZrO}_2$ -haltigen Glaskeramiken fast 2 Größenordnungen oberhalb der  $\text{ZrO}_2$ -freien Glaskeramik liegt. Da ein Einfluss von  $\text{ZrO}_2$  auf die kinetische Barriere ausgeschlossen werden konnte (maximale Keimbildungsrate für alle Gläser bei etwa der gleichen Viskosität), wird vermutet, dass  $\text{ZrO}_2$  die thermodynamische Barriere erniedrigt, indem es entweder die Entmischung von amorphem  $\text{Li}_3\text{PO}_4$  fördert oder die Effektivität der Phasengrenze zwischen der Entmischung und der Restglasmatrix erhöht. Zum anderen konnte für das Lithiumdisilicat keine vom Lithiummetasilicat entkoppelte Temperaturabhängigkeit der Peakverschiebung in der Marotta-Methode festgestellt werden. D. h. in den mehrkomponentigen Systemen ( $\text{ZrO}_2$ -haltig) gibt es kein Keimbildungsgebiet für das Disilicat. Daher wird angenommen, dass sich das Disilicat über einen sekundären Kristallisationsprozess des Metasilicates mit  $\text{SiO}_2$  aus der Restglasmatrix bildet. Damit ist die Disilicat-Kristallisation eine Folgereaktion der Primärkristallisation des Metasilicates, hängt demnach ausschließlich vom eingestellten Gefüge des Metasilicates und somit indirekt vom  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt ab.

In dieser Arbeit konnte eine Vorgehensweise zur effizienten Einstellung des Meta- und des Disilicat-Gefüges mittels einer Kombination aus verschiedenen DSC-Experimenten erfolgreich entwickelt werden. Diese Vorgehensweise kann für jedes System angewendet werden, das ebenso wie die mehrkomponentigen Glaskeramiken ( $\text{ZrO}_2$ -haltig) eine ausgeprägte Überlappung zwischen Keimbildung und Kristallwachstum aufweist. Bei der Einstellung des Gefüges in diesen Systemen muss beachtet werden, dass  $\text{ZrO}_2$  nicht in den Kristall eingebaut wird. Da es in der Restglasmatrix verbleibt, wird vermutet, dass sich die Viskosität erhöht und daher ein diffusives Kristallwachstum verursacht wird. Dies führt, zusätzlich zur begünstigten Keimbildung durch  $\text{ZrO}_2$ , zu kleineren Meta- und Disilicat-Kristallen mit zunehmendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt. Darüber hinaus nähern sich die Brechzahlen der Restglasmatrix und der Kristalle mit zunehmendem  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt an. Demnach tragen sowohl die kleinen Kristalle als auch der geringe Brechzahlunterschied zwischen der Restglasmatrix und den Kristallen zu einer erhöhten Transluzenz der Glaskeramiken mit zunehmenden  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt bei.

## 8. Ausblick

Die hier vorliegende Arbeit trägt aufgrund der Erweiterung der Tammann'schen Kurven um weitere temperaturabhängige Keimbildungsratenkurven zu einem tieferen Verständnis der Kristallisation in glaskeramischen Systemen bei.

Es wäre interessant in weiteren Untersuchungen zu prüfen, ob unterschiedliche für die Keimbildung wirksame Stellen zu verschiedenen heterogenen Keimbildungsratenkurven führen und diese in einer Masterkurve zusammengefasst werden können. Dies kann über den Einsatz von unterschiedlichen Tiegelmaterialien, Qualitäten der Tiegelwand, Keimbildnern und Atmosphären getestet werden. Des Weiteren kann die Topokinetik über die Kombination der temporären Avrami-Analyse eines isothermen thermoanalytischen Signals mit der mikroskopischen Untersuchung der entsprechenden kristallisierten Probe eingehend untersucht werden. Darüber lassen sich Aussagen treffen, die bei der Bestimmung von kritischen Kühlraten und bei der Erstellung von Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagrammen neben der stochastischen Natur der Keimbildung berücksichtigt werden müssen. Der inhärente Charakter des aus den statistischen Experimenten ermittelten Zeitverzugs lässt sich durch die Verwendung von unterschiedlichen Probenvolumina prüfen. Zur weiteren Verbesserung der theoretischen Beschreibung der heterogenen Keimbildung im stöchiometrischen Lithiumdisilicat wäre es vorteilhaft, weitere Untersuchungen zwischen den statistischen und isothermen Experimenten durchzuführen.

Erstmals ist es mit den hier vorgestellten Methoden möglich, die Kinetik der Kristallisation trotz begrenzter Ressourcen bei der Entwicklung von neuen Systemen detailliert zu untersuchen und damit gewünschte Gefüge gezielt einzustellen.



## Literaturverzeichnis

- [1] P.W. McMillan. *Glass-Ceramics*. Academic Press Inc., London, 1979.
- [2] G. Tammann. *Der Glaszustand*. L. Voss, Leipzig, 1933.
- [3] Z. Strnad. *Glass-Ceramic Materials: Liquid Phase Separation, Nucleation, and Crystallization in Glasses*. Glass Science and Technology. Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, 1986.
- [4] S. Krüger and J. Deubener. Heterogeneous surface nucleation of lithium disilicate glass: An isothermal DSC study. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 417–418:45–51, 2015.
- [5] J. Schmelzer, R. Pascova, J. Möller, and I. Gutzow. Surface-induced devitrification of glasses: the influence of elastic strains. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 162:26–39, 1993.
- [6] R. Müller, E.D. Zanotto, and V.M. Fokin. Surface crystallization of silicate glasses: nucleation sites and kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 274:208–231, 2000.
- [7] U. Köster. Surface Crystallization of Metallic Glasses. *Materials Science and Engineering*, 97:233–239, 1988.
- [8] P.W. McMillan. The crystallisation of glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 52:67–76, 1982.
- [9] S.D. Stookey. Catalyzed Crystallization of Glass in Theory and Practice. *Industrial & Engineering Chemistry*, 51:805–808, 1959.
- [10] W. Hinz. *Silikate: Grundlagen der Silikatwissenschaft und Silikattechnik. Band 2. Die Silikatsysteme und die technischen Silikate*. Verlag für Bauwesen, Berlin, 1970.
- [11] F. Liebau. *Structural Chemistry of Silicates: Structure, Bonding, and Classification*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1985.
- [12] W. Vogel. *Glaschemie*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1992.
- [13] W. Höland and G.H. Beall. *Glass-Ceramic Technology*. John Wiley & Sons, Inc., New Jersey, 2012.

- 
- [14] W. Höland, V. Rheinberger, and M. Schweiger. Control of nucleation in glass ceramics. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 361:575–589, 2003.
- [15] V.M. Fokin, N.S. Yuritsyn, and E.D. Zanotto. Nucleation and crystallization kinetics in silicate glasses: Theory and experiment. In J.W.P. Schmelzer, editor, *Nucleation Theory and Applications*, chapter 4. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2005.
- [16] I. Gutzow and J. Schmelzer. *The Vitreous State: Thermodynamics, Structure, Rheology, and Crystallization*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1995.
- [17] J.W. Christian. *The Theory of Transformations in Metals and Alloys Part 1*. Pergamon Press, Oxford, 1975.
- [18] R. Müller, R. Naumann, and S. Reinsch. Surface nucleation of  $\mu$ -cordierite in cordierite glass: thermodynamic aspects. *Thermochimica Acta*, 280/281:191–204, 1996.
- [19] R. Müller. Surface nucleation in cordierite glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 219:110–118, 1997.
- [20] M. Volmer and A. Weber. Keimbildung in übersättigten Gebilden. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 119:277–301, 1926.
- [21] R. Becker and W. Döring. Kinetische Behandlung der Keimbildung in übersättigten Dämpfen. *Annalen der Physik*, 24:719–752, 1935.
- [22] D. Turnbull and J.C. Fisher. Rate of nucleation in condensed systems. *The Journal of Chemical Physics*, 17:71–73, 1949.
- [23] P.F. James. Volume nucleation in silicate glasses. In M.H. Lewis, editor, *Glasses and Glass-Ceramics*, chapter 3. Chapman and Hall, London, 1989.
- [24] V.M. Fokin, E.D. Zanotto, J.W.P. Schmelzer, and O.V. Potapov. New insights on the thermodynamic barrier for nucleation in glasses: The case of lithium disilicate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 351:1491–1499, 2005.
- [25] G.F. Neilson and M.C. Weinberg. A test of classical nucleation theory: Crystal nucleation of lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 34:137–147, 1979.

- 
- [26] D. Kashchiev. *Nucleation – Basic Theory with Applications*. Elsevier Science, Oxford, 2000.
- [27] P.W. Atkins, J. de Paula, M. Bär, C. Heinisch, and A. Schleitzer. *Physikalische Chemie*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, 2006.
- [28] M.F. Barker, T.-H. Wang, and P.F. James. Nucleation and growth kinetics of lithium disilicate and lithium metasilicate in lithia–silica glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 29:240–248, 1988.
- [29] M.L.F. Nascimento, V.M. Fokin, E.D. Zanotto, and A.S. Abyzov. Dynamic processes in a silicate liquid from above melting to below the glass transition. *The Journal of Chemical Physics*, 135:194703, 2011.
- [30] J. Deubener, R. Brückner, and M. Sternitzke. Induction time analysis of nucleation and crystal growth in di- and metasilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 163:1–12, 1993.
- [31] A.E. Nielsen. *Kinetics of precipitation*. Pergamon Press, Oxford London Edinburgh New York Paris Frankfurt, 1964.
- [32] A.K. Varshneya. *Fundamentals of Inorganic Glasses*. Society of Glass Technology, Sheffield, 2006.
- [33] R.E. Powell, W.E. Roseveare, and H. Eyring. Diffusion, Thermal Conductivity, and Viscous Flow of Liquids. *Industrial & Engineering Chemistry*, 33:430–435, 1941.
- [34] W.D. Kingery, H.K. Bowen, and D.R. Uhlmann. *Introduction to Ceramics*. John Wiley & Sons, New York London Sydney Toronto, 1976.
- [35] A. Einstein. Über die von der molekularkinetischen Theorie der Wärme geforderte Bewegung von in ruhenden Flüssigkeiten suspendierten Teilchen. *Annalen der Physik*, 4:549–560, 1905.
- [36] M. Magaritz and A.W. Hofmann. Diffusion of Sr, Ba and Na in obsidian. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 42:595–605, 1978.
- [37] E.B. Watson. Calcium diffusion in a simple silicate melt to 30 kbar. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 43:313–322, 1979.
- [38] I. Avramov. Relationship between diffusion, self-diffusion and viscosity. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 355:745–747, 2009.

- 
- [39] D.B. Dingwell and S.L. Webb. Relaxation in silicate melts. *European Journal of Mineralogy*, 2:427–449, 1990.
- [40] D.R. Baker. Estimation of diffusion coefficients during interdiffusion of geologic melts: Application of transition state theory. *Chemical Geology*, 98:11–21, 1992.
- [41] H. Behrens and M. Hahn. Trace element diffusion and viscous flow in potassium-rich trachytic and phonolitic melts. *Chemical Geology*, 259:63–77, 2009.
- [42] H. Eyring, D. Henderson, B.J. Stover, and Eyring E.M. *Statistical Mechanics and Dynamics*. Wiley, New York, 1982.
- [43] J.C.M. Li and P. Chang. Self-Diffusion Coefficient and Viscosity in Liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 23:518–520, 1955.
- [44] J.E. Mungall and D.B. Dingwell. Actinide diffusion in a haplogranitic melt: Effects of temperature, water content, and pressure. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 61:2237–2246, 1997.
- [45] D. Nevins, F.J. Spera, and M.S. Ghiorso. Shear viscosity and diffusion in liquid  $\text{MgSiO}_3$ : Transport properties and implications for terrestrial planet magma oceans. *American Mineralogist*, 94:975–980, 2009.
- [46] L. Backnaes, J. Deubener, H. Behrens, J. Stelling, S.B. Cichy, and A. Bartels. Diffusion of the  $^{35}\text{S}$  isotope in soda–lime–silica and sodium trisilicate glass melts. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 357:2941–2948, 2011.
- [47] H. Vogel. Das Temperaturabhängigkeitsgesetz der Viskosität von Flüssigkeiten. *Physikalische Zeitschrift*, 22:645–646, 1921.
- [48] G.S. Fulcher. Analysis of recent measurements of the viscosity of glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 8:339–355, 1925.
- [49] G. Tammann and W. Hesse. Die Abhängigkeit der Viskosität von der Temperatur bei unterkühlten Flüssigkeiten. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 156:245–257, 1926.
- [50] J.C. Mauro, Y. Yue, A.J. Ellison, P.K. Gupta, and D.C. Allan. Viscosity of glass-forming liquids. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 106:19780–19784, 2009.

- 
- [51] Q. Zheng, J.C. Mauro, A.J. Ellison, M. Potuzak, and Y. Yue. Universality of the high-temperature viscosity limit of silicate liquids. *Physical Review B*, 83:212202, 2011.
- [52] S. Toshev and I. Gutzow. Time Lag in Heterogeneous Nucleation due to Nonstationary Effects. *physica status solidi (b)*, 21:683–691, 1967.
- [53] F.C. Collins. Time Lag in Spontaneous Nucleation Due to Non-Steady State Effects. *Zeitschrift für Elektrochemie*, 59:404–407, 1955.
- [54] D. Kashchiev. Solution of the non-steady state problem in nucleation kinetics. *Surface Science*, 14:209–220, 1969.
- [55] K.F. Kelton. Crystal Nucleation in Liquids and Glasses. *Solid State Physics*, 45:75–177, 1991.
- [56] D.G. Burnett and R.W. Douglas. Nucleation and crystallisation in the soda–baria–silica system. *Physics and Chemistry of Glasses*, 12:117–124, 1971.
- [57] M.J. Davis and P.D. Ihinger. Heterogeneous crystal nucleation on bubbles in silicate melt. *American Mineralogist*, 83:1008–1015, 1998.
- [58] E.D. Zanotto and V.M. Fokin. Recent studies of internal and surface nucleation in silicate glasses. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences*, 361:591–613, 2003.
- [59] M.C. Weinberg. The quantitative determination of the effectiveness of nucleating agents. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 122:139–145, 1990.
- [60] E.D. Zanotto. Surface crystallization kinetics in soda–lime–silica glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 129:183–190, 1991.
- [61] V.M. Fokin and E.D. Zanotto. Surface and volume nucleation and growth in  $\text{TiO}_2$ –cordierite glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 246:115–127, 1999.
- [62] E.G. Rowlands and P.F. James. Analysis of steady state crystal nucleation rates in glasses. Part 1. Methods of analysis and application to lithium disilicate glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, 20:1–8, 1979.
- [63] E.D. Zanotto and P.F. James. Experimental tests of the classical nucleation theory for glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 74:373–394, 1985.

- 
- [64] M.C. Weinberg and E.D. Zanotto. Re-examination of the temperature dependence of the classical nucleation rate: homogeneous crystal nucleation in glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 108:99–108, 1989.
- [65] J. Deubener and M.C. Weinberg. Crystal–liquid surface energies from transient nucleation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 231:143–151, 1998.
- [66] V.M. Fokin, N.S. Yuritsyn, E.D. Zanotto, J.W.P. Schmelzer, and A.A. Cabral. Nucleation time-lag from nucleation and growth experiments in deeply undercooled glass-forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 354:3785–3792, 2008.
- [67] V.M. Fokin, E.D. Zanotto, and J.W.P. Schmelzer. On the thermodynamic driving force for interpretation of nucleation experiments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356:2185–2191, 2010.
- [68] S. Toshev, A. Milchev, and S. Stoyanov. On some probabilistic aspects of the nucleation process. *Journal of Crystal Growth*, 13/14:123–127, 1972.
- [69] S. Toshev and I. Gutzow. Nichtstationäre Keimbildung: Theorie und Experiment. *Kristall und Technik*, 7:43–73, 1972.
- [70] S. Toshev. Homogeneous nucleation. In P. Hartman, editor, *Crystal Growth: An Introduction*, chapter 1. North-Holland Publishing Co., Amsterdam, 1973.
- [71] C.W. Morton, W.H. Hofmeister, R.J. Bayuzick, and M.B. Robinson. A statistical approach to understanding nucleation phenomena. *Materials Science and Engineering A*, 178:209–215, 1994.
- [72] M.J. Uttormark, J.W. Zanter, and J.H. Perepezko. Repeated nucleation in an undercooled aluminum droplet. *Journal of Crystal Growth*, 177:258–264, 1997.
- [73] G. Wilde, J.L. Sebright, and J.H. Perepezko. Bulk liquid undercooling and nucleation in gold. *Acta Materialia*, 54:4759–4769, 2006.
- [74] G. Wilde, C. Santhaweesuk, J.L. Sebright, J. Bokeloh, and J.H. Perepezko. Kinetics of heterogeneous nucleation on intrinsic nucleants in pure fcc transition metals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 21:464113, 2009.

- [75] B. Yang, Y.L. Gao, C.D. Zou, Q.J. Zhai, E. Zhuravlev, and C. Schick. Repeated nucleation in an undercooled tin droplet by fast scanning calorimetry. *Materials Letters*, 63:2476–2478, 2009.
- [76] B. Yang, Y. Gao, C. Zou, Q. Zhai, A.S. Abyzov, E. Zhuravlev, J.W.P. Schmelzer, and C. Schick. Cooling rate dependence of undercooling of pure Sn single drop by fast scanning calorimetry. *Applied Physics A*, 104:189–196, 2011.
- [77] B. Yang, A.S. Abyzov, E. Zhuravlev, Y. Gao, J.W.P. Schmelzer, and C. Schick. Size and rate dependence of crystal nucleation in single tin drops by fast scanning calorimetry. *The Journal of Chemical Physics*, 138:054501, 2013.
- [78] T.W. Barlow and A.D.J. Haymet. ALTA: An automated lag-time apparatus for studying the nucleation of supercooled liquids. *Review of Scientific Instruments*, 66:2996–3007, 1995.
- [79] A.F. Heneghan, P.W. Wilson, G. Wang, and A.D.J. Haymet. Liquid-to-crystal nucleation: Automated lag-time apparatus to study supercooled liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 115:7599–7608, 2001.
- [80] A.F. Heneghan and A.D.J. Haymet. Liquid-to-crystal nucleation: A new generation lag-time apparatus. *The Journal of Chemical Physics*, 117:5319–5327, 2002.
- [81] A.F. Heneghan, P.W. Wilson, and A.D.J. Haymet. Heterogeneous nucleation of supercooled water, and the effect of an added catalyst. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 99:9631–9634, 2002.
- [82] P.W. Wilson, D. Lester, and A.D.J. Haymet. Heterogeneous nucleation of clathrates from supercooled tetrahydrofuran (THF)/water mixtures, and the effect of an added catalyst. *Chemical Engineering Science*, 60:2937–2941, 2005.
- [83] N. Maeda, D. Wells, N.C. Becker, P.G. Hartley, P.W. Wilson, A.D.J. Haymet, and K.A. Kozielski. Development of a high pressure automated lag time apparatus for experimental studies and statistical analyses of nucleation and growth of gas hydrates. *Review of Scientific Instruments*, 82:065109, 2011.
- [84] N. Maeda, D. Wells, P.G. Hartley, and K.A. Kozielski. Statistical Analysis of Supercooling in Fuel Gas Hydrate Systems. *Energy & Fuels*, 26:1820–1827, 2012.

- [85] A. Heneghan and A.D.J. Haymet. Nucleation of Pure and AgI Seeded Supercooled Water using an Automated Lag Time Apparatus. In *AIP Conference Proceedings*, pages 439–442, 2000.
- [86] D. Turnbull. Kinetics of Solidification of Supercooled Liquid Mercury Droplets. *The Journal of Chemical Physics*, 20:411–424, 1952.
- [87] L. Sachs and J. Hedderich. *Angewandte Statistik: Methodensammlung mit R*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2009.
- [88] A.F. Heneghan and A.D.J. Haymet. Liquid-to-crystal heterogeneous nucleation: bubble accelerated nucleation of pure supercooled water. *Chemical Physics Letters*, 368:177–182, 2003.
- [89] G. Tammann. Ueber die Abhängigkeit der Zahl der Kerne, welche sich in verschiedenen unterkühlten Flüssigkeiten bilden, von der Temperatur. *Zeitschrift für Physikalische Chemie*, 25:441–479, 1898.
- [90] K.S. Ranasinghe, C.S. Ray, and D.E. Day. A generalized method for determining the crystal nucleation and growth rates in glasses by differential thermal analysis. *Journal of Materials Science*, 37:547–555, 2002.
- [91] A.N. Kolmogoroff. Zur Statistik der Kristallisationsvorgänge in Metallen. *Izvestiya Akademija Nauk SSSR, Seriya Matematicheskaya*, 1:355–359, 1937.
- [92] W.A. Johnson and R.F. Mehl. Reaction Kinetics in Processes of Nucleation and Growth. *Transactions of the American Institute of Mining and Metallurgical Engineers*, 135:416–458, 1939.
- [93] M. Avrami. Kinetics of Phase Change. I. General Theory. *The Journal of Chemical Physics*, 7:1103–1112, 1939.
- [94] M. Avrami. Kinetics of Phase Change. II. Transformation-Time Relations for Random Distribution of Nuclei. *The Journal of Chemical Physics*, 8:212–224, 1940.
- [95] M. Avrami. Kinetics of Phase Change. III. Granulation, Phase Change, and Microstructure. *The Journal of Chemical Physics*, 9:177–184, 1941.
- [96] I.W. Donald. Crystallization kinetics of a lithium zinc silicate glass studied by DTA and DSC. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 345&346:120–126, 2004.



- [97] D.W. Henderson. Thermal analysis of non-isothermal crystallization kinetics in glass forming liquids. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 30:301–315, 1979.
- [98] H.E. Kissinger. Variation of Peak Temperature With Heating Rate in Differential Thermal Analysis. *Journal of Research of the National Bureau of Standards*, 57:217–221, 1956.
- [99] E.D. Zanotto and P.F. James. Experimental test of the general theory of transformation kinetics: Homogeneous nucleation in a  $\text{BaO} \cdot 2\text{SiO}_2$  glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 104:70–72, 1988.
- [100] E.D. Zanotto and A. Galhardi. Experimental test of the general theory of transformation kinetics: Homogeneous nucleation in a  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 104:73–80, 1988.
- [101] E.D. Zanotto. The applicability of the general theory of phase transformations to glass crystallization. *Thermochimica Acta*, 280/281:73–82, 1996.
- [102] V.M. Fokin, O.V. Potapov, E.D. Zanotto, F.M. Spiandorello, V.L. Ugolkov, and B.Z. Pevzner. Mutant crystals in  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 331:240–253, 2003.
- [103] L. Wondraczek, J. Deubener, S.T. Mixture, and R. Knitter. Crystallization Kinetics of Lithium Orthosilicate Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 89:1342–1346, 2006.
- [104] N.P. Bansal and R.H. Doremus. Determination of reaction kinetic parameters from variable temperature DSC or DTA. *Journal of Thermal Analysis*, 29:115–119, 1984.
- [105] J. Málek. The applicability of Johnson–Mehl–Avrami model in the thermal analysis of the crystallization kinetics of glasses. *Thermochimica Acta*, 267:61–73, 1995.
- [106] S.W. Lee, K.B. Shim, K.H. Auh, and P. Knott. Activation energy of crystal growth in  $\text{PbTiO}_3$  glass using differential thermal analysis. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 248:127–136, 1999.
- [107] A.A. Joraid. Limitation of the Johnson–Mehl–Avrami (JMA) formula for kinetic analysis of the crystallization of a chalcogenide glass. *Thermochimica Acta*, 436:78–82, 2005.

- 
- [108] M.C. Weinberg. Surface nucleated transformation kinetics in 2- and 3-dimensional finite systems. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 134:116–122, 1991.
- [109] V.A. Shneidman and M.C. Weinberg. The effects of transient nucleation and size-dependent growth rate on phase transformation kinetics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 160:89–98, 1993.
- [110] F.L. Cumbrera and F. Sánchez-Bajo. The use of the JMAYK kinetic equation for the analysis of solid-state reactions: critical considerations and recent interpretations. *Thermochimica Acta*, 266:315–330, 1995.
- [111] M.C. Weinberg and D.P. Birnie III. Transformation kinetics for randomly oriented anisotropic particles. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 189:161–166, 1995.
- [112] M.C. Weinberg, D.P. Birnie III, and V.A. Shneidman. Crystallization kinetics and the JMAK equation. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 219:89–99, 1997.
- [113] M.T. Todinov. On some limitations of the Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov equation. *Acta Materialia*, 48:4217–4224, 2000.
- [114] P. Bruna, D. Crespo, R. González-Cinca, and E. Pineda. On the validity of Avrami formalism in primary crystallization. *Journal of Applied Physics*, 100:054907, 2006.
- [115] D.W. Henderson. Experimental analysis of non-isothermal transformations involving nucleation and growth. *Journal of Thermal Analysis*, 15:325–331, 1979.
- [116] T.J.W. de Bruijn, W.A. de Jong, and P.J. van den Berg. Kinetic parameters in Avrami–Erofeev type reactions from isothermal and non-isothermal experiments. *Thermochimica Acta*, 45:315–325, 1981.
- [117] H. Yinnon and D.R. Uhlmann. Applications of thermoanalytical techniques to the study of crystallization kinetics in glass-forming liquids, Part I: Theory. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 54:253–275, 1983.
- [118] M.C. Weinberg. On the analysis of non-isothermal thermoanalytic crystallization experiments. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 127:151–158, 1991.

- 
- [119] M.C. Weinberg. Glass-formation and crystallization kinetics. *Thermochimica Acta*, 280/281:63–71, 1996.
- [120] A. Calka and A.P. Radliński. Decoupled bulk and surface crystallization in  $\text{Pd}_{85}\text{Si}_{15}$  glassy metallic alloys: Description of isothermal crystallization by a local value of the avrami exponent. *Journal of Materials Research*, 3:59–66, 1988.
- [121] A.A. Abu-Sehly, S.N. Alamri, and A.A. Joraid. Measurements of DSC isothermal crystallization kinetics in amorphous selenium bulk samples. *Journal of Alloys and Compounds*, 476:348–351, 2009.
- [122] K.F. Kelton. Numerical model for isothermal and non-isothermal crystallization of liquids and glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 163:283–296, 1993.
- [123] K.F. Kelton, K.L. Narayan, L.E. Levine, T.C. Cull, and C.S. Ray. Computer modeling of non-isothermal crystallization. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 204:13–31, 1996.
- [124] R. Müller. The influence of grain size on the overall kinetics of surface-induced glass crystallization. *Journal of Thermal Analysis*, 35:823–835, 1989.
- [125] A. Marotta, A. Buri, and F. Branda. Nucleation in glass and differential thermal analysis. *Journal of Materials Science*, 16:341–344, 1981.
- [126] A. Marotta, A. Buri, F. Branda, and S. Saiello. Nucleation and crystallization of  $\text{Li}_2\text{O}\cdot 2\text{SiO}_2$  glass – a DTA study. In J.H. Simmons, D.R. Uhlmann, and G.H. Beall, editors, *Nucleation and Crystallization in Glasses*, volume 4 of *Advances in Ceramics*, pages 146–152. The American Ceramic Society, Ohio, 1982.
- [127] C.S. Ray and D.E. Day. Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 73:439–442, 1990.
- [128] F. Smektala and M. Matecki. Determination of ZBLAN glass nucleation and crystallization curves from DSC experiments. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, 32:245–250, 1995.
- [129] C.S. Ray and D.E. Day. An Analysis of Nucleation-Rate Type of Curves in Glass as Determined by Differential Thermal Analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 80:3100–3108, 1997.

- 
- [130] T. Wakasugi, L.L. Burgner, and M.C. Weinberg. A DTA study of crystal nucleation in  $\text{Na}_2\text{O}$ – $\text{SiO}_2$  glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 244:63–73, 1999.
- [131] C.S. Ray, X. Fang, and D.E. Day. New Method for Determining the Nucleation and Crystal-Growth Rates in Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 83:865–872, 2000.
- [132] C.S. Ray, K.S. Ranasinghe, and D.E. Day. Determining crystal growth rate-type of curves in glasses by differential thermal analysis. *Solid State Sciences*, 3:727–732, 2001.
- [133] T. Wakasugi, T. Kadoguchi, and R. Ota. Evaluation of the number density of nuclei in  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glass by DTA method. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 290:64–72, 2001.
- [134] T. Wakasugi, T. Kadoguchi, K. Tanaka, and R. Ota. Effect of the size of nuclei on crystallization behavior of  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glass. *Journal of Materials Science*, 38:2537–2540, 2003.
- [135] A.M. Rodrigues, A.M.C. Costa, and A.A. Cabral. Effect of Simultaneous Nucleation and Crystal Growth on DSC Crystallization Peaks of Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 95:2885–2890, 2012.
- [136] M. Guazzato, M. Albakry, S.P. Ringer, and M.V. Swain. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. *Dental Materials*, 20:441–448, 2004.
- [137] W. Höland, V. Rheinberger, E. Apel, and C. van’t Hoen. Principles and phenomena of bioengineering with glass-ceramics for dental restoration. *Journal of the European Ceramic Society*, 27:1521–1526, 2007.
- [138] I. Denry and J.A. Holloway. Ceramics for Dental Applications: A Review. *Materials*, 3:351–368, 2010.
- [139] C. Ritzberger, M. Schweiger, and W. Höland. Principles of crystal phase formation in Ivoclar Vivadent glass-ceramics for dental restorations. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 432:137–142, 2016.
- [140] G.H. Beall. Design and properties of glass-ceramics. *Annual Review of Materials Science*, 22:91–119, 1992.

- [141] K. Takahashi and T. Yoshio. Thermodynamic Quantities of Alkali Silicates in the Temperature Range from 25 °C to Melting Point. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 81:524–533, 1973.
- [142] K. Matusita and M. Tashiro. Rate of homogeneous nucleation in alkali disilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 11:471–484, 1973.
- [143] K. Matusita and M. Tashiro. Rate of Crystal Growth in  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  Glass. *Yogyo-Kyokai-Shi*, 81:500–506, 1973.
- [144] P.F. James. Kinetics of crystal nucleation in lithium silicate glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 15:95–105, 1974.
- [145] A.M. Kalinina, V.M. Fokin, and V.N. Filipovich. The crystal nucleation induction period in  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glass and its temperature dependence. *The Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry*, 3:113–119, 1977.
- [146] V.M. Fokin, V.N. Filipovich, and A.M. Kalinina. The effect of preliminary heat treatment on crystal-nucleation in  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glass. *The Soviet Journal of Glass Physics and Chemistry*, 3:119–125, 1977.
- [147] P.F. James, B. Scott, and P. Armstrong. Kinetics of crystal nucleation in lithium disilicate glass. A comparison between melts prepared in platinum and silica crucibles and between melts prepared from ordinary and high purity starting materials. *Physics and Chemistry of Glasses*, 19:24–27, 1978.
- [148] V.M. Fokin, A.M. Kalinina, and V.N. Filipovich. Nucleation in silicate glasses and effect of preliminary heat treatment on it. *Journal of Crystal Growth*, 52:115–121, 1981.
- [149] P.F. James. Kinetics of crystal nucleation in silicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 73:517–540, 1985.
- [150] A. Schmidt and G.H. Frischat. Atomic force microscopy of early crystallisation stages in  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 38:161–166, 1997.
- [151] R. Ota, N. Mishima, T. Wakasugi, and J. Fukunaga. Nucleation of  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glass and its interpretation based on a new liquid model. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 219:70–74, 1997.

- 
- [152] L.L. Burgner and M.C. Weinberg. An assessment of crystal growth behavior in lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 279:28–43, 2001.
- [153] K. Matusita, T. Komatsu, and R. Yokota. Kinetics of non-isothermal crystallization process and activation energy for crystal growth in amorphous materials. *Journal of Materials Science*, 19:291–296, 1984.
- [154] A.A. Cabral, E.B. Ferreira, M.O.C. Villas-Boas, and E.D. Zanotto. On the Determination of the Concentration of Crystal Nuclei in Glasses by DSC. *Journal of the American Ceramic Society*, 96:2817–2823, 2013.
- [155] M.C. Weinberg, G.F. Neilson, and D.R. Uhlmann. Homogeneous versus heterogeneous crystal nucleation in  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 68:115–122, 1984.
- [156] E.D. Zanotto and M.L.G. Leite. The nucleation mechanism of lithium disilicate glass revisited. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 202:145–152, 1996.
- [157] E.G. Rowlands and P.F. James. Analysis of steady state crystal nucleation rates in glasses. Part 2. Further comparison between theory and experiment for lithium disilicate glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, 20:9–14, 1979.
- [158] J.W.P. Schmelzer, O.V. Potapov, V.M. Fokin, R. Müller, and S. Reinsch. The effect of elastic stress and relaxation on crystal nucleation in lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 333:150–160, 2004.
- [159] L.L. Hench, S.W. Frieman, and D.L. Kinser. The early stages of crystallisation in a  $\text{Li}_2\text{O}$ – $2\text{SiO}_2$  glass. *Physics and Chemistry of Glasses*, 12:58–63, 1971.
- [160] Y. Iqbal, W.E. Lee, D. Holland, and P.F. James. Metastable phase formation in the early stage crystallisation of lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 224:1–16, 1998.
- [161] L.L. Burgner, M.C. Weinberg, P. Lucas, P.C. Soares Jr., and E.D. Zanotto. XRD investigation of metastable phase formation in  $\text{Li}_2\text{O}$ – $2\text{SiO}_2$  glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 255:264–268, 1999.
- [162] P.C. Soares Jr., E.D. Zanotto, V.M. Fokin, and H. Jain. TEM and XRD study of early crystallization of lithium disilicate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 331:217–227, 2003.

- [163] M. Tomozawa. Liquid phase separation and crystal nucleation in  $\text{Li}_2\text{O}$ – $\text{SiO}_2$  glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 13:161–166, 1972.
- [164] E.D. Zanotto and A.F. Craievich. The role of amorphous phase separation in crystal nucleation in splat cooled  $\text{Li}_2\text{O}$ – $\text{SiO}_2$  glasses. *Journal of Materials Science*, 16:973–982, 1981.
- [165] K. Matusita and M. Tashiro. Effect of added oxides on the crystallization of  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 14:77–82, 1973.
- [166] Y. Iqbal, W.E. Lee, D. Holland, and P.F. James. Crystal nucleation in  $\text{P}_2\text{O}_5$ -doped lithium disilicate glasses. *Journal of Materials Science*, 34:4399–4411, 1999.
- [167] P. Hing and P.W. McMillan. A transmission electron microscope study of glass-ceramics. *Journal of Materials Science*, 8:340–348, 1973.
- [168] T.J. Headley and R.E. Loehman. Crystallization of a Glass-Ceramic by Epitaxial Growth. *Journal of the American Ceramic Society*, 67:620–625, 1984.
- [169] W. Höland, M. Schweiger, M. Frank, and V. Rheinberger. A Comparison of the Microstructure and Properties of the IPS Empress<sup>®</sup>2 and the IPS Empress<sup>®</sup> Glass-Ceramics. *Journal of Biomedical Materials Research*, 53:297–303, 2000.
- [170] W. Höland, E. Apel, C. van’t Hoen, and V. Rheinberger. Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass–ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352:4041–4050, 2006.
- [171] X. Zheng, G. Wen, L. Song, and X.X. Huang. Effects of  $\text{P}_2\text{O}_5$  and heat treatment on crystallization and microstructure in lithium disilicate glass ceramics. *Acta Materialia*, 56:549–558, 2008.
- [172] W. Höland, V. Rheinberger, E. Apel, C. Ritzberger, F. Rothbrust, H. Kappert, F. Krumeich, and R. Nesper. Future perspectives of biomaterials for dental restoration. *Journal of the European Ceramic Society*, 29:1291–1297, 2009.
- [173] D. Brodtkin, C. Panzera, and P. Panzera. Lithium disilicate glass ceramics, 2003. US 6,517,623 B1.

- [174] M. Albakry, M. Guazzato, and M.V. Swain. Influence of Hot Pressing on the Microstructure and Fracture Toughness of Two Pressable Dental Glass-Ceramics. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 71:99–107, 2004.
- [175] C. Ritzberger, E. Apel, W. Höland, A. Peschke, and V.M. Rheinberger. Properties and Clinical Application of Three Types of Dental Glass-Ceramics and Ceramics for CAD-CAM Technologies. *Materials*, 3:3700–3713, 2010.
- [176] M.P. Borom, A.M. Turkalo, and R.H. Doremus. Strength and Microstructure in Lithium Disilicate Glass-Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 58:385–391, 1975.
- [177] L.M. Echeverria. New Lithium Disilicate Glass-Ceramics. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, 5:183–188, 1992.
- [178] S.C. von Clausbruch, M. Schweiger, W. Höland, and V. Rheinberger. The effect of  $P_2O_5$  on the crystallization and microstructure of glass-ceramics in the  $SiO_2$ – $Li_2O$ – $K_2O$ – $ZnO$ – $P_2O_5$  system. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 263&264:388–394, 2000.
- [179] W. Höland, V. Rheinberger, E. Apel, C. Ritzberger, H. Eckert, and C. Möns-ter. Mechanisms of nucleation and crystallisation in high strength glass-ceramics. *Physics and Chemistry of Glasses – European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 48:97–102, 2007.
- [180] C. Ritzberger, R. Dellagiaco, M. Schweiger, H. Bürke, W. Höland, and V. Rheinberger. Lithium Silicate Glass Ceramic and Glass with  $ZrO_2$  Content, 2011. US 2011/0256409 A1.
- [181] B. Durschang, J. Probst, N. Thiel, J. Bibus, M. Vollmann, and U. Schusser. Lithium Disilicate Glass Ceramics, Method for the Production Thereof and Use Thereof, 2011. WO 2011/076422 A1.
- [182] E. Apel, C. van’t Hoen, V. Rheinberger, and W. Höland. Influence of  $ZrO_2$  on the crystallization and properties of lithium disilicate glass-ceramics derived from a multi-component system. *Journal of the European Ceramic Society*, 27:1571–1577, 2007.
- [183] W. Höland, M. Schweiger, V.M. Rheinberger, and H. Kappert. Bioceramics and their application for dental restoration. *Advances in Applied Ceramics*, 108:373–380, 2009.



- 
- [184] P. Zhang, X. Li, J. Yang, and S. Xu. Effect of heat treatment on the microstructure and properties of lithium disilicate glass-ceramics. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 402:101–105, 2014.
- [185] C. Bischoff, H. Eckert, E. Apel, V.M. Rheinberger, and W. Höland. Phase evolution in lithium disilicate glass-ceramics based on non-stoichiometric compositions of a multi-component system: structural studies by  $^{29}\text{Si}$  single and double resonance solid state NMR. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 13:4540–4551, 2011.
- [186] P. Zhang, X. Li, J. Yang, and S. Xu. The crystallization and microstructure evolution of lithium disilicate-based glass-ceramic. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 392/393:26–30, 2014.
- [187] M. Kerker. *The scattering of light and other electromagnetic radiation*. Academic Press, New York, 1969.
- [188] G.H. Beall and L.R. Pinckney. Nanophase Glass-Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*, 82:5–16, 1999.
- [189] A.A. Cabral, A.A.D. Cardoso, and E.D. Zanotto. Glass-forming ability versus stability of silicate glasses. I. Experimental test. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 320:1–8, 2003.
- [190] C.A. Angell, K.L. Ngai, G.B. McKenna, P.F. McMillan, and S.W. Martin. Relaxation in glassforming liquids and amorphous solids. *Journal of Applied Physics*, 88:3113–3157, 2000.
- [191] D.R. MacFarlane, R.K. Kadiyala, and C.A. Angell. Homogeneous nucleation and growth of ice from solutions. TTT curves, the nucleation rate, and the stable glass criterion. *The Journal of Chemical Physics*, 79:3921–3927, 1983.
- [192] R.W. Cahn, P. Haasen, E.J. Kramer, and J. Zarzycki. *Materials Science and Technology: A Comprehensive Treatment. Glasses and Amorphous Materials*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1991.
- [193] J.W.P. Schmelzer, A.S. Abyzov, V.M. Fokin, C. Schick, and E.D. Zanotto. Crystallization of glass-forming liquids: Maxima of nucleation, growth, and overall crystallization rates. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 429:24–32, 2015.

- [194] M.C. Weinberg. Combined Homogeneous and Heterogeneous Crystal Nucleation in Glasses. *Journal of the American Ceramic Society*, 70:475–480, 1987.
- [195] C.A. Angell. Structural instability and relaxation in liquid and glassy phases near the fragile liquid limit. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 102:205–221, 1988.
- [196] D. Cronin and L.D. Pye. Platinum catalyzed crystallization of  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 84:196–205, 1986.
- [197] A. Dobrev and I. Gutzow. Activity of substrates in the catalyzed nucleation of glass-forming melts. II. Experimental evidence. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 162:13–25, 1993.
- [198] C.S. Ray, D.E. Day, W. Huang, K.L. Narayan, T.S. Cull, and K.F. Kelton. Non-isothermal calorimetric studies of the crystallization of lithium disilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 204:1–12, 1996.
- [199] K.L. Narayan, K.F. Kelton, and C.S. Ray. Effect of Pt doping on nucleation and crystallization in  $\text{Li}_2\text{O} \cdot 2\text{SiO}_2$  glass: experimental measurements and computer modeling. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 195:148–157, 1996.
- [200] D. Zhu, W. Zhou, C.S. Ray, and D.E. Day. Method for estimating continuous cooling transformation curves of glasses. *Physics and Chemistry of Glasses – European Journal of Glass Science and Technology Part B*, 47:271–277, 2006.
- [201] D. Zhu, W. Zhou, C.S. Ray, and D.E. Day. Method for Estimating the Critical Cooling Rate for Glass Formation from Isothermal TTT Data. *Key Engineering Materials*, 336–338:1874–1877, 2007.
- [202] K.S. Ranasinghe, C.S. Ray, D.E. Day, J.R. Rogers, R.W. Hyers, and T. Rathz. Containerless processing of a lithium disilicate glass. *Journal of Materials Science*, 42:4291–4297, 2007.
- [203] V.M. Fokin, A.A. Cabral, R.M.C.V. Reis, M.L.F. Nascimento, and E.D. Zanzotto. Critical assessment of DTA–DSC methods for the study of nucleation kinetics in glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 356:358–367, 2010.
- [204] C.S. Ray and D.E. Day. Identifying internal and surface crystallization by differential thermal analysis for the glass-to-crystal transformations. *Thermochimica Acta*, 280/281:163–174, 1996.

- [205] C.S. Ray, Q. Yang, W.-H. Huang, and D.E. Day. Surface and internal crystallization in glasses as determined by differential thermal analysis. *Journal of the American Ceramic Society*, 79:3155–3160, 1996.
- [206] K. Thieme and C. Rüssel. Nucleation and growth kinetics and phase analysis in zirconia-containing lithium disilicate glass. *Journal of Materials Science*, 50:1488–1499, 2015.
- [207] C.-C. Lin, P. Shen, H.M. Chang, and Y.J. Yang. Composition dependent structure and elasticity of lithium silicate glasses: Effect of  $\text{ZrO}_2$  additive and the combination of alkali silicate glasses. *Journal of the European Ceramic Society*, 26:3613–3620, 2006.
- [208] J. Deubener and R. Brückner. Influence of nucleation and crystallisation on the rheological properties of lithium disilicate melt. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 209:96–111, 1997.
- [209] S. Krüger and J. Deubener. Stochastic nature of the liquid-to-crystal heterogeneous nucleation of supercooled lithium disilicate liquid. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 388:6–9, 2014.
- [210] F.C. Kracek. The Binary System  $\text{Li}_2\text{O}$ – $\text{SiO}_2$ . *The Journal of Physical Chemistry*, 34:2641–2650, 1930.
- [211] F.P. Glasser. Crystallisation of lithium disilicate from  $\text{Li}_2\text{O}$ – $\text{SiO}_2$  glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 8:224–232, 1967.
- [212] H. Migge. Estimation of free energies for  $\text{Li}_8\text{SiO}_6$  and  $\text{Li}_4\text{SiO}_4$  and calculation of the phase diagram of the Li–Si–O system. *Journal of Nuclear Materials*, 151:101–107, 1988.
- [213] F. Liebau. Untersuchungen an Schichtsilikaten des Formeltyps  $\text{A}_m(\text{Si}_2\text{O}_5)_n$ . I. Die Kristallstruktur der Zimmertemperaturform des  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . *Acta Crystallographica*, 14:389–395, 1961.
- [214] R.I. Smith, R.A. Howie, A.R. West, A. Aragón-Piña, and M.E. Villafuerte-Castrejón. The Structure of Metastable Lithium Disilicate,  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 46:363–365, 1990.

- [215] B.H.W.S. de Jong, P.G.G. Slaats, H.T.J. Supér, N. Veldman, and A.L. Spek. Extended structures in crystalline phyllosilicates: silica ring systems in lithium, rubidium, cesium, and cesium/lithium phyllosilicate. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 176:164–171, 1994.
- [216] B.H.W.S. de Jong, H.T.J. Supér, A.L. Spek, N. Veldman, G. Nachtegaal, and J.C. Fischer. Mixed Alkali Systems: Structure and  $^{29}\text{Si}$  MASNMR of  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  and  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 54:568–577, 1998.
- [217] R.W. Douglas, Armstrong W.L., J.P. Edward, and D. Hall. A penetration viscometer. *Glass Technology*, 6:52–55, 1965.
- [218] R. Brückner and G. Demharter. Systematische Untersuchungen über die Anwendbarkeit von Penetrationsviskosimetern. *Glastechnische Berichte*, 48:12–18, 1975.
- [219] Norbert Böse, Günther Klingenberg, and Gustav Meerlender. Viscosity Measurements of Glass Melts – Certification of Reference Material. *Glass Science and Technology*, 74:115–126, 2001.
- [220] S. Striepe and J. Deubener. Viscosity and kinetic fragility of alkaline earth zinc phosphate glasses. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 358:1480–1485, 2012.
- [221] S. Krüger, J. Deubener, C. Ritzberger, and W. Höland. Nucleation Kinetics of Lithium Metasilicate in  $\text{ZrO}_2$ -Bearing Lithium Disilicate Glasses for Dental Application. *International Journal of Applied Glass Science*, 4:9–19, 2013.
- [222] S. Krüger and J. Deubener. Lag time to crystal nucleation of supercooled lithium disilicate melts: A test of the classical nucleation theory. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 426:1–6, 2015.
- [223] H. Scholze. *Glas: Natur, Struktur und Eigenschaften*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1988.
- [224] J. Deubener. *Kristallisationsverhalten und Rheologie von Lithiumdisilicatschmelzen*. PhD thesis, Technische Universität Berlin, 1994.
- [225] V.M. Fokin, E.D. Zanutto, N.S. Yuritsyn, and J.W.P. Schmelzer. Homogeneous crystal nucleation in silicate glasses: A 40 years perspective. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 352:2681–2714, 2006.

- [226] C.L. Jackson and G.B. McKenna. The melting behavior of organic materials confined in porous solids. *The Journal of Chemical Physics*, 93:9002–9011, 1990.
- [227] H. Jiang, K. Moon, H. Dong, F. Hua, and C.P. Wong. Size-dependent melting properties of tin nanoparticles. *Chemical Physics Letters*, 429:492–496, 2006.
- [228] J. Sun and S.L. Simon. The melting behavior of aluminum nanoparticles. *Thermochimica Acta*, 463:32–40, 2007.
- [229] K. Lu and J.T. Wang. Variation of Avrami exponent for crystallization of melt-spun amorphous ribbons. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 117:716–720, 1990.
- [230] W. Wisniewski, M. Patschger, and C. Rüssel. Sr-fresnoite surface crystallisation in a  $2\text{SrO}\cdot\text{TiO}_2\cdot 2.75\text{SiO}_2$  glass studied by EBSD. *CrystEngComm*, 14:5425–5433, 2012.
- [231] W. Wisniewski, M. Patschger, and C. Rüssel. Viscous Fingering and Dendritic Growth of Surface Crystallized  $\text{Sr}_2\text{TiSi}_2\text{O}_8$  Fresnoite. *Scientific Reports*, 3, 2013.
- [232] P.F. James and S.R. Keown. Study of crystallization in lithium silicate glasses using high-voltage electron microscopy. *Philosophical Magazine*, 30:789–802, 1974.
- [233] C.S. Ray, W. Huang, and D.E. Day. Crystallization kinetics of a lithia–silica glass: Effect of sample characteristics and thermal analysis measurement techniques. *Journal of the American Ceramic Society*, 74:60–66, 1991.
- [234] H.R. Fernandes, D.U. Tulyaganov, and J.M.F. Ferreira. The role of  $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{TiO}_2$  and  $\text{ZrO}_2$  as nucleating agents on microstructure and crystallization behaviour of lithium disilicate-based glass. *Journal of Materials Science*, 48:765–773, 2013.
- [235] S. Bhattacharyya, T. Höche, J.R. Jinschek, I. Avramov, R. Wurth, M. Müller, and C. Rüssel. Direct Evidence of Al-Rich Layers around Nanosized  $\text{ZrTiO}_4$  in Glass: Putting the Role of Nucleation Agents in Perspective. *Crystal Growth & Design*, 10:379–385, 2010.
- [236] S. Huang, P. Cao, Y. Li, Z. Huang, and W. Gao. Nucleation and Crystallization Kinetics of a Multicomponent Lithium Disilicate Glass by in Situ

- and Real-Time Synchrotron X-ray Diffraction. *Crystal Growth & Design*, 13:4031–4038, 2013.
- [237] R.S. Soares, R.C.C. Monteiro, M.M.R.A. Lima, and R.J.C. Silva. Crystallization of lithium disilicate-based multicomponent glasses – effect of silica/lithia ratio. *Ceramics International*, 41:317–324, 2015.
- [238] I. Hasdemir, R. Brückner, and J. Deubener. Crystallisation of lithium di- and metasilicate solid solutions from  $\text{Li}_2\text{O}$ – $\text{SiO}_2$  glasses. *Physics and Chemistry of Glasses*, 39:253–257, 1998.
- [239] G.H. Beall and D.A. Duke. Transparent Glass-Ceramics. *Journal of Materials Science*, 4:340–352, 1969.
- [240] H. Salmang and H. Scholze. *Keramik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [241] M.L. Huggins and K.-H. Sun. Calculation of density and optical constants of a glass from its composition in weight percentage. *Journal of the American Ceramic Society*, 26:4–11, 1943.
- [242] H. Völlenkne. Verfeinerung der Kristallstrukturen von  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Li}_2\text{GeO}_3$ . *Zeitschrift für Kristallographie*, 154:77–82, 1981.
- [243] R. Greve. *Kontinuumsmechanik*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2003.
- [244] J. D’Ans and R. Blachnik. *Taschenbuch für Chemiker und Physiker: Band 3: Elemente, anorganische Verbindungen und Materialien, Minerale*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 1998.
- [245] G. Mie. Beiträge zur Optik trüber Medien, speziell kolloidaler Metalllösungen. *Annalen der Physik*, 330:377–445, 1908.
- [246] R.D. Tchana, T. Pfeiffer, B. Rüdinger, and J. Deubener. Spectroscopy study on the nucleation kinetics of  $\text{ZrTiO}_4$  in a lithium aluminosilicate glass. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 384:25–31, 2014.
- [247] K.F. Kelton, A.L. Greer, and C.V. Thompson. Transient nucleation in condensed systems. *The Journal of Chemical Physics*, 79:6261–6276, 1983.
- [248] I. Barin, F. Sauert, E. Schultze-Rhonhof, and W.S. Sheng. *Thermochemical Data of Pure Substances*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, 1989.

- [249] F.C. Kracek. Phase Equilibrium Relations in the System,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ - $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ - $\text{SiO}_2$ . *Journal of the American Chemical Society*, 61:2863–2877, 1939.
- [250] M. Allibert and Verein Deutscher Eisenhüttenleute. *Slag Atlas*. Verlag Stahleisen GmbH, Düsseldorf, 1995.

---

## Abkürzungs- und Symbolverzeichnis

ALTA	„automated lag-time apparatus“
CNT	Theorie der klassischen Keimbildung („classical nucleation theory“)
DSC	dynamische Differenzkalorimetrie („differential scanning calorimetry“)
DTA	Differenzthermoanalyse („differential thermal analysis“)
EBSD	Elektronenrückstreubeugung („electron backscatter diffraction“)
H	heterogene Unterlage oder Heterogenität
HET	heterogene Keimbildung
HOM	homogene Keimbildung
JMAK	Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogoroff
K	Keim
KB	Keimbildung
KW	Kristallwachstum
MYEGA	Ansatz zur Beschreibung der Temperaturabhängigkeit der Viskosität
O	Oberfläche
OM	optische Mikroskopie
REM	Rasterelektronenmikroskop(ie)
S	Schmelze
VFT	Vogel–Fulcher–Tammann
XRD	Röntgenbeugung („X-ray diffraction“)
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm



---

$a$	atomare Sprungweite
$A$	Konstante in der VFT-Gleichung
$b$	Brechzahl des Kristalls
$b'$	Brechzahl des Restglases
$B$	Konstante in der VFT-Gleichung
$c_{\text{KB}}$	Formfaktor in der Keimbildung
$c_{\text{KW}}$	Formfaktor im Kristallwachstum
$C_1, C_2$	Konstanten in Gleichung (18)
CN	Koordinationszahl („coordination number“)
$d$	Wegstrecke des Lichts durch eine Probe
$D_{90}$	Wert in der Korngrößenverteilung
$D_\eta$	effektiver Diffusionskoeffizient
$D_{\text{SK}}$	Diffusionskoeffizient durch die Grenzfläche zwischen Schmelze und Keim
$e_1$	lange Halbachse der elliptischen Strukturen
$e_2$	kurze Halbachse der elliptischen Strukturen
$f^+$	molekulare Sprungfrequenz
$F$	Fragilität
$G$	freie Enthalpie
$G_{\text{Glas}}$	freie Enthalpie des Glases
$G_{\text{Kristall}}$	freie Enthalpie des Kristalls
$h$	Planck'sches Wirkungsquantum
$h'$	Heizrate
$I$	stationäre Keimbildungsrate
$I_{\text{HET}}$	heterogene stationäre Keimbildungsrate

---

$I_{\text{HOM}}$	homogene stationäre Keimbildungsrate
$I_{\text{max}}$	maximale stationäre Keimbildungsrate
$I_{\text{O}}$	stationäre Keimbildungsrate an der Oberfläche
$I_{\text{V}}$	stationäre Keimbildungsrate im Volumen
$j$	Anzahl an Ereignissen
$k$	Boltzmann-Konstante
$k_{n^*}^+$	Anlagerungsrate
$K_{\text{eff}}$	effektive Reaktionsrate
$l$	Eindringtiefe
$m$	Masse
$M$	molare Masse
$MP_1$	Achsenabschnitt der linearen Funktion in der Wakasugi-Methode
$MP_2$	Steigung der linearen Funktion in der Wakasugi-Methode
$n$	Teilchenanzahl
$n^*$	Teilchenanzahl in einem Keim von kritischer Größe
$n'$	Anzahl der Atome in einer Struktureinheit
$n_{\text{O}}$	Anzahl der Struktureinheiten der Schmelze im Kontakt mit der heterogenen Unterlage pro Fläche
$n'_{\text{O}}$	Anzahl der wirksamen Stellen zwischen Schmelze und Keim pro Fläche
$n_{\text{V}}$	Anzahl der Struktureinheiten der kristallisierenden Phase pro Volumen der Schmelze
$N_0$	Gesamtanzahl der Läufe im statistischen Experiment
$N_{\text{A}}$	Avogadro-Zahl
$N(t)$	Anzahl der im isothermen Modus nicht kristallisierten Läufe
$N(\Delta T)$	Anzahl der im isochronen Modus nicht kristallisierten Läufe

---

$N_O$	Kristallanzahldichte an der Oberfläche
$N_V$	Kristallanzahldichte im Volumen
$P_{\geq 1}$	Wahrscheinlichkeit zur Bildung von mindestens einem Keim
$P_j$	Wahrscheinlichkeit des Eintretens von $j$ Ereignissen
$q$	Kühlrate
$Q$	numerischer Faktor
$r$	Radius eines Kristalls
$r^*$	Radius eines Keims von kritischer Größe
$r_e$	Radius eines den elliptischen Strukturen Umfang-gleichen Kreises
$r_K$	Radius der Saphirkugel
$t$	Zeit
$t_{B(N)}$	Beginn der Haltestufe von Lauf $N$ im isothermen Betriebsmodus
$t_{B(N+1)}$	Beginn der Haltestufe von Lauf $N + 1$ im isothermen Betriebsmodus
$t_E$	Eindringzeit
$t_{ind}$	experimentelle Induktionszeit
$t_K$	Kollisionszeit
$t_{KB}$	Keimbildungszeit
$t_{max}$	Zeit bei der maximalen Umwandlungsrate
$t_N$	Beginn der Kristallisation im Lauf $N$
$t_{N+1}$	Beginn der Kristallisation im Lauf $N + 1$
$t_{S(N)}$	Zeitpunkt des Überschreitens von $T_s$ im isochronen Betriebsmodus für Lauf $N$
$t_{S(N+1)}$	Zeitpunkt des Überschreitens von $T_s$ im isochronen Betriebsmodus für Lauf $N + 1$
$T$	Temperatur

---

$T_0$	Konstante in der VFT-Gleichung
$T_f$	fiktive Temperatur
$T_g$	Glasübergangstemperatur
$T_{KB}$	Keimbildungstemperatur
$T_{KW}$	Kristallwachstumstemperatur
$T_{\max}$	Temperatur bei der maximalen Keimbildungsrate
$T_N$	Keimbildungstemperatur im Lauf $N$
$T_{N+1}$	Keimbildungstemperatur im Lauf $N + 1$
$T_O$	Onset-Temperatur der Kristallisation
$T_P$	Peaktemperatur der vorgekeimten Probe
$T_{P0}$	Peaktemperatur der ungekeimten Probe
$T_S$	Schmelztemperatur
$U$	stationäre Kristallwachstumsrate
$U_{\max}$	maximale stationäre Kristallwachstumsrate
$v$	Volumen der DSC-Proben (isotherme Einstufenexperimente)
$V$	Volumen
$V_m$	molares Volumen des Kristalls
$V_{\text{Rand}}$	Volumen der kristallinen Randzone
$W(n)$	Arbeit zur Bildung eines Keims
$W^*$	Arbeit zur Bildung eines Keims von kritischer Größe (thermodynamische Barriere)
$W_{\text{HET}}^*$	heterogene Keimbildungsarbeit
$W_{\text{HOM}}^*$	homogene Keimbildungsarbeit
$x$	Avrami-Koeffizient
$x(\alpha)$	temporärer Avrami-Koeffizient

---

$y$	Konstante zur Berechnung von $\sigma_{\text{KS}}$
$z$	temperaturabhängiger Parameter zur Berechnung von $\sigma_{\text{KS}}$
$Z$	Zeldovich-Faktor
$\alpha$	kristalliner Anteil
$\beta$	Zeldovich-Koeffizient
$\delta$	Zeitverzug im isochronen Betriebsmodus
$\delta_{\text{N}}$	Zeitverzug im isochronen Betriebsmodus in Lauf $N$
$\delta_{\text{N}+1}$	Zeitverzug im isochronen Betriebsmodus in Lauf $N + 1$
$\Delta b$	Brechzahlunterschied
$\Delta c_{\text{p}}$	spezifische molare Wärmekapazität
$\Delta G$	thermodynamische Triebkraft
$\Delta G_{\text{D}}$	freie Aktivierungsenergie zum Transport einer strukturellen Einheit durch die Grenzfläche Schmelze/Keim (kinetische Barriere)
$\Delta G_{\text{EX}}$	Differenz der freien Energienänderungen bei der Entstehung eines Makro- oder Nanokristalls
$\Delta G_{\text{Makrokristall}}$	thermodynamische Triebkraft für die Entstehung des Makrokristalls
$\Delta G_{\text{Nanokristall}}$	thermodynamische Triebkraft für die Entstehung des Nanokristalls
$\Delta G_{\text{V}}$	Differenz der freien Energien zwischen Kristall und Schmelze pro Volumen
$\Delta H_{\text{S}}$	Schmelzenthalpie
$\Delta S_{\text{S}}$	Schmelzentropie
$\Delta T$	Unterkühlung
$\Delta T_{\text{N}}$	Unterkühlung bis zur Kristallisation in Lauf $N$
$\Delta T_{\text{N}+1}$	Unterkühlung bis zur Kristallisation in Lauf $N + 1$
$\epsilon$	Domänenengröße

---

$\phi$	Faktor zwischen $n'_o$ und $n_o$
$\Phi_{\tau_i}$	Maß für die Wirksamkeit einer heterogenen Unterlage bezüglich $\tau_i$
$\Phi_{W^*}$	Maß für die Wirksamkeit einer heterogenen Unterlage bezüglich $W^*$
$\varphi$	Kontaktwinkel zwischen dem Keim und einer Heterogenität
$\gamma$	Trübung
$\Gamma$	Transmission
$\eta$	Viskosität
$\eta_\infty$	Konstante in der MYEGA-Gleichung
$\kappa$	Umwandlungsrate
$\lambda$	Wellenlänge
$\theta$	Braggwinkel
$\rho$	Dichte der getemperten Proben
$\rho_{\text{Glas}}$	Dichte des Glases
$\rho_{\text{Kristall}}$	Dichte des Kristalls
$\sigma_{\text{KH}}$	spezifische freie Energie der Grenzfläche zwischen Keim und heterogener Unterlage
$\sigma_{\text{KS}}$	spezifische freie Energie der Grenzfläche zwischen Keim und Schmelze
$\sigma_{\text{SH}}$	spezifische freie Energie der Grenzfläche zwischen Schmelze und heterogener Unterlage
$\tau_1$	Zeit zur Bildung des ersten Keims
$\tau_i$	inhärenter Zeitverzug
$\tau_{i, \text{HET}}$	inhärenter Zeitverzug in der heterogenen Keimbildung
$\tau_{i, \text{HOM}}$	inhärenter Zeitverzug in der homogenen Keimbildung
$\tau_{\text{ns}}$	Zeit zum Einstellen der stationären Keimbildung
$\tau_N$	Zeitverzug im isothermen Betriebsmodus in Lauf $N$

$\tau_{N+1}$	Zeitverzug im isothermen Betriebsmodus in Lauf $N + 1$
$\tau_w$	Zeit zum Wachstum der Kristalle zu sichtbarer Größe
$\Omega$	Kraft
$\xi$	Quotient aus spezifischer molarer Wärmekapazität und Schmelzentropie
$\psi$	durchschnittliche Anzahl an Ereignissen

## Anhang

### A. Herleitung von $\tau_i$

Nach Kashchiev und Kelton [26, 54, 55, 247] kann  $\tau_i$  in folgenden Formen dargestellt werden:

$$\tau_i = \frac{4}{\pi^2 \beta^2 k_{n^*}^+} = \frac{4}{\pi^3 Z^2 k_{n^*}^+}. \quad (24)$$

In Gleichung (24) bedeuten  $\beta$  der Zeldovich-Koeffizient mit

$$\beta = \sqrt{-\left(\frac{d^2 W(n)}{dn^2}\right)_{n=n^*} \cdot \frac{1}{2kT}}, \quad (25)$$

$Z$  der Zeldovich-Faktor mit  $Z = \beta/\sqrt{\pi}$  und  $k_{n^*}^+$  die Anlagerungsrate von Teilchen zu einem Keim oder Cluster von kritischer Größe mit

$$k_{n^*}^+ = c_{KB} n^{*2/3} f^+. \quad (26)$$

Der in Gleichung (26) auftretende Parameter  $f^+$  ist die molekulare Sprungfrequenz an der Grenzfläche zwischen Schmelze und Keim und kann mittels  $D_{SK}$  über die Beziehung  $f^+ = D_{SK}/a^2$  abgeschätzt werden [17, 40]. Die erste und zweite Ableitung von Gleichung (2) ergeben:

$$\frac{dW(n)}{dn} = \frac{2}{3} c_{KB} V_m^{2/3} \sigma_{KS} n^{-1/3} - \Delta G_v V_m \quad (27)$$

und

$$\frac{d^2 W(n)}{dn^2} = -\frac{2}{9} c_{KB} V_m^{2/3} \sigma_{KS} n^{-4/3}. \quad (28)$$

So ergibt sich für  $Z^2$ :

$$Z^2 = \frac{c_{KB}}{9\pi} \cdot \frac{V_m^{2/3} \sigma_{KS}}{kT n^{*4/3}}. \quad (29)$$

Wie bereits im Abschnitt 2.1 erwähnt wurde, kann  $n^*$  über  $dW(n)/dn = 0$  ermittelt werden und damit ergeben sich folgende Beziehungen:

$$n^{*2/3} = \frac{4c_{KB}^2 \sigma_{KS}^2}{9V_m^{2/3} \Delta G_v^2} \quad (30)$$



und

$$n^{*4/3} = \frac{16c_{\text{KB}}^4 \sigma_{\text{KS}}^4}{81V_{\text{m}}^{4/3} \Delta G_{\text{V}}^4}. \quad (31)$$

Schließlich ergibt sich  $\tau_{\text{i}}$  zu:

$$\tau_{\text{i}} = \frac{4}{\pi^3} \cdot \frac{9\pi kT}{c_{\text{KB}} V_{\text{m}}^{2/3} \sigma_{\text{KS}}} \cdot \frac{16c_{\text{KB}}^4 \sigma_{\text{KS}}^4}{81V_{\text{m}}^{4/3} \Delta G_{\text{V}}^4} \cdot \frac{a^2}{c_{\text{KB}} D_{\text{SK}}} \cdot \frac{9V_{\text{m}}^{2/3} \Delta G_{\text{V}}^2}{4c_{\text{KB}}^2 \sigma_{\text{KS}}^2} = \frac{16}{\pi^2} \cdot \frac{kT V_{\text{m}}^2 \sigma_{\text{KS}}}{a^2 D_{\text{KS}} \Delta G^2}. \quad (32)$$

## B. Herleitung von Gleichung (18)

Im Fall von HOM im Volumen gilt für die stationäre Keimbildungsrate in Form einer Frequenz

$$I = n_{\text{V}} \cdot \frac{kT}{h} \cdot \exp \left[ -\frac{(W^* + \Delta G_{\text{D}})}{kT} \right] \cdot V, \quad (33)$$

wobei  $V$  für das Volumen steht. Unter Verwendung der Gleichungen (4), (6)–(8) und eines vereinfachten Ansatzes zur Beschreibung von  $\Delta G$  (d. h.  $\xi = 0$  [16]) kann  $I$  folgendermaßen dargestellt werden:

$$I = \frac{n_{\text{V}} kT n'^{1/3} N_{\text{A}}^{1/3} V}{\text{CN} V_{\text{m}}^{1/3} a^2} \cdot \frac{1}{\eta} \cdot \exp \left( -\frac{4c_{\text{KB}}^3 \sigma_{\text{KS}}^3 V_{\text{m}}^2 T_{\text{S}}^2}{27\Delta H_{\text{S}}^2 k} \cdot \frac{1}{T\Delta T^2} \right). \quad (34)$$

Da in Gleichung (34)  $T$  im ersten Term gegenüber  $\eta$  im zweiten Term als konstant betrachtet werden kann, ergibt sich

$$I = \frac{C_1}{\eta} \cdot \exp \left( -\frac{C_2}{T\Delta T^2} \right), \quad (35)$$

mit  $C_1$  und  $C_2$  als Konstanten. Wird Gleichung (17) logarithmiert, folgt

$$\ln \left( \frac{N_0}{N(t)} \right) = I \delta, \quad (36)$$

mit  $k = I$  und  $t = \delta$ . Einsetzen von Gleichung (35) in (36) ergibt

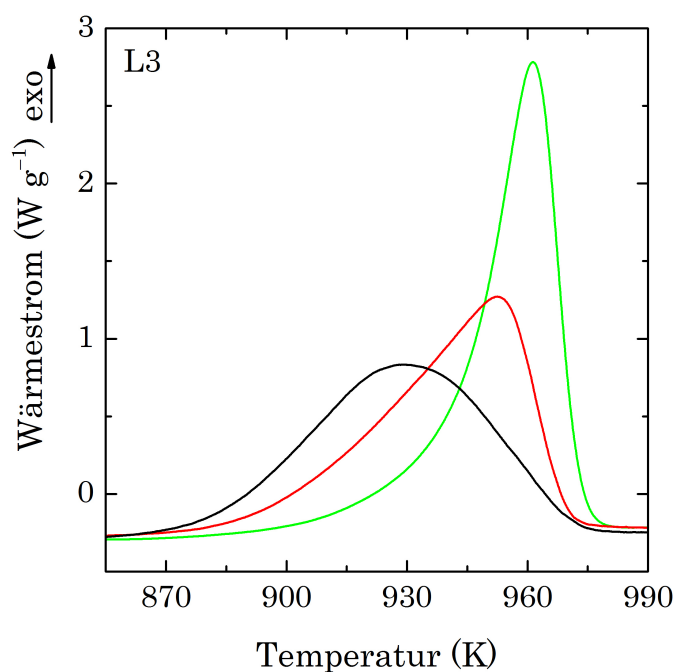
$$\ln \left( \frac{N_0}{N(\Delta T)} \right) = \frac{C_1}{\eta} \cdot \exp \left( -\frac{C_2}{T\Delta T^2} \right) \cdot \delta, \quad (37)$$

wobei  $N(t)$  in Gleichung (36) durch  $N(\Delta T)$  ersetzt wird. Nach der Umstellung folgt

$$\frac{\eta}{\delta} \cdot \ln \left( \frac{N_0}{N(\Delta T)} \right) = C_1 \cdot \exp \left( -\frac{C_2}{T \Delta T^2} \right). \quad (38)$$

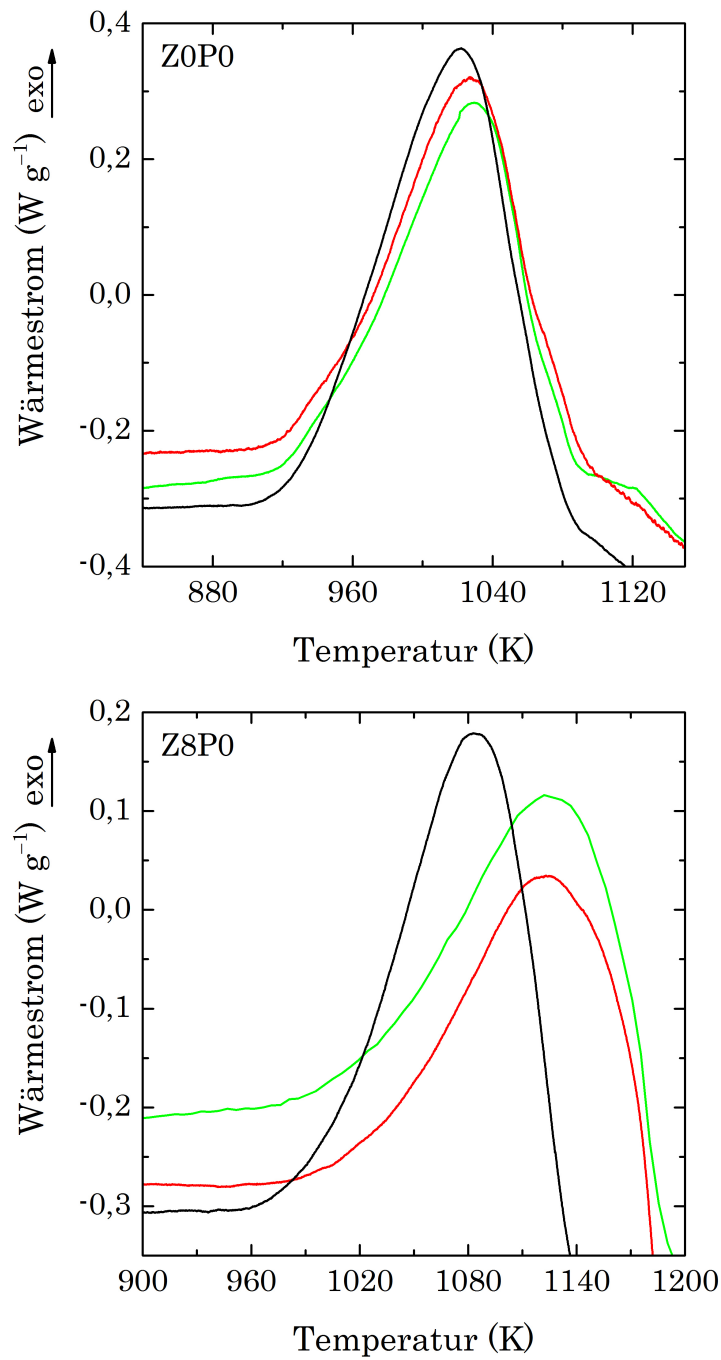
Wenn Gleichung (38) wiederum logarithmiert wird, ergibt sich Gleichung (18). Im Fall von HET an der Oberfläche würden  $n_v$  durch  $n'_o$ ,  $W^*$  durch  $W_{\text{HET}}^*$  und  $V$  durch  $O$  (Oberfläche) in Gleichung (33) ersetzt werden.

## C. Überprüfung der Reproduzierbarkeit der DSC-Messungen

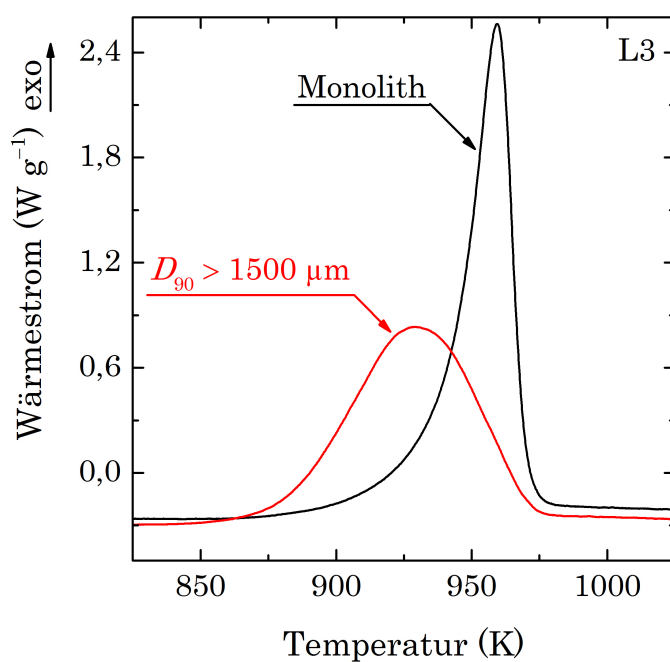


**Abbildung C.1:**

$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristallisationspeaks während der Upscans mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  an drei Proben in Form von Granulaten für L3. Die Lage der Kurven zeigt, dass die Messungen an Granulaten für L3 nicht reproduzierbar sind.

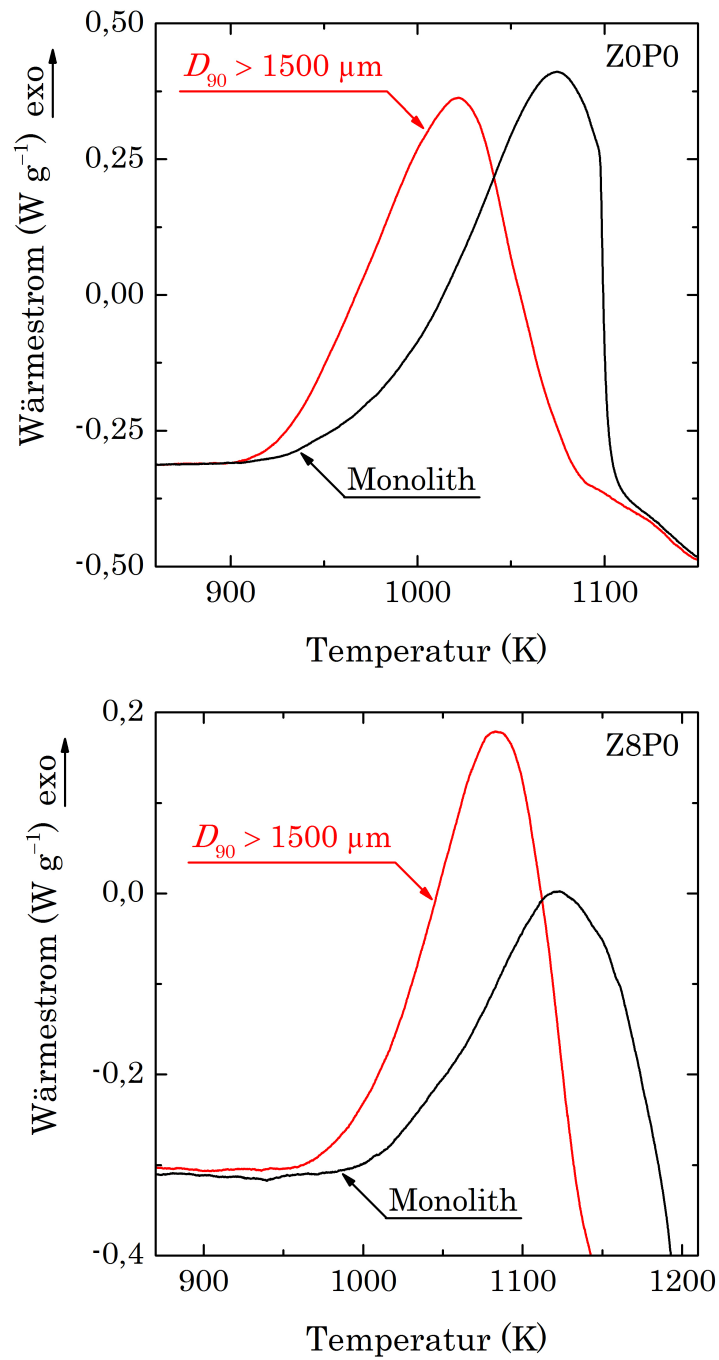
**Abbildung C.2:**

$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Kristallisationspeaks während der Upscans mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  an drei Proben in Form von Granulaten für Z0P0 (oben) und Z8P0 (unten). Die Lage der Kurven zeigt, dass die Messungen an Granulaten für diese Gläser nicht reproduzierbar sind.

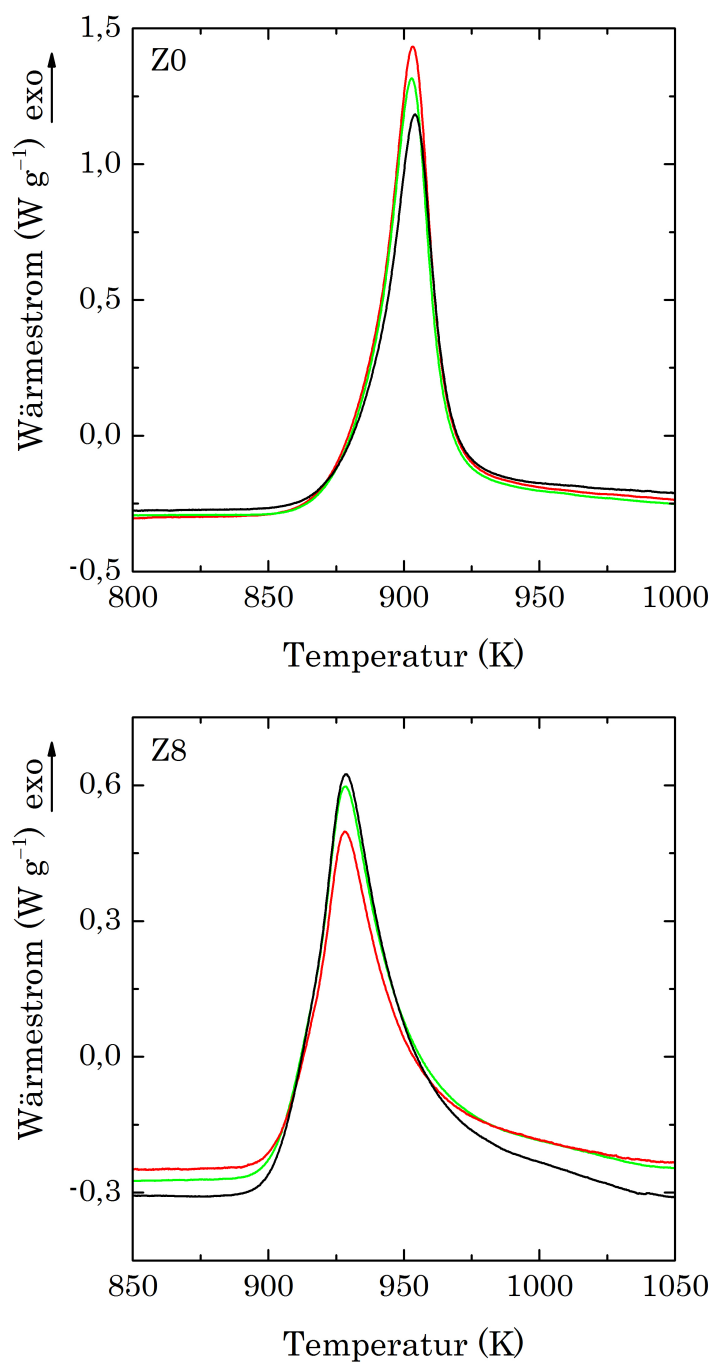


**Abbildung C.3:**

$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristallisationspeaks während der Upscans mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  des Granulats ( $D_{90} > 1500 \mu\text{m}$ ) und einer monolithischen Probe von L3. Die Lage der Kurven zeigt eine deutliche Oberflächenkristallisation, da der Kristallisationspeak des Granulats früher detektiert werden kann als bei der monolithischen Probe.

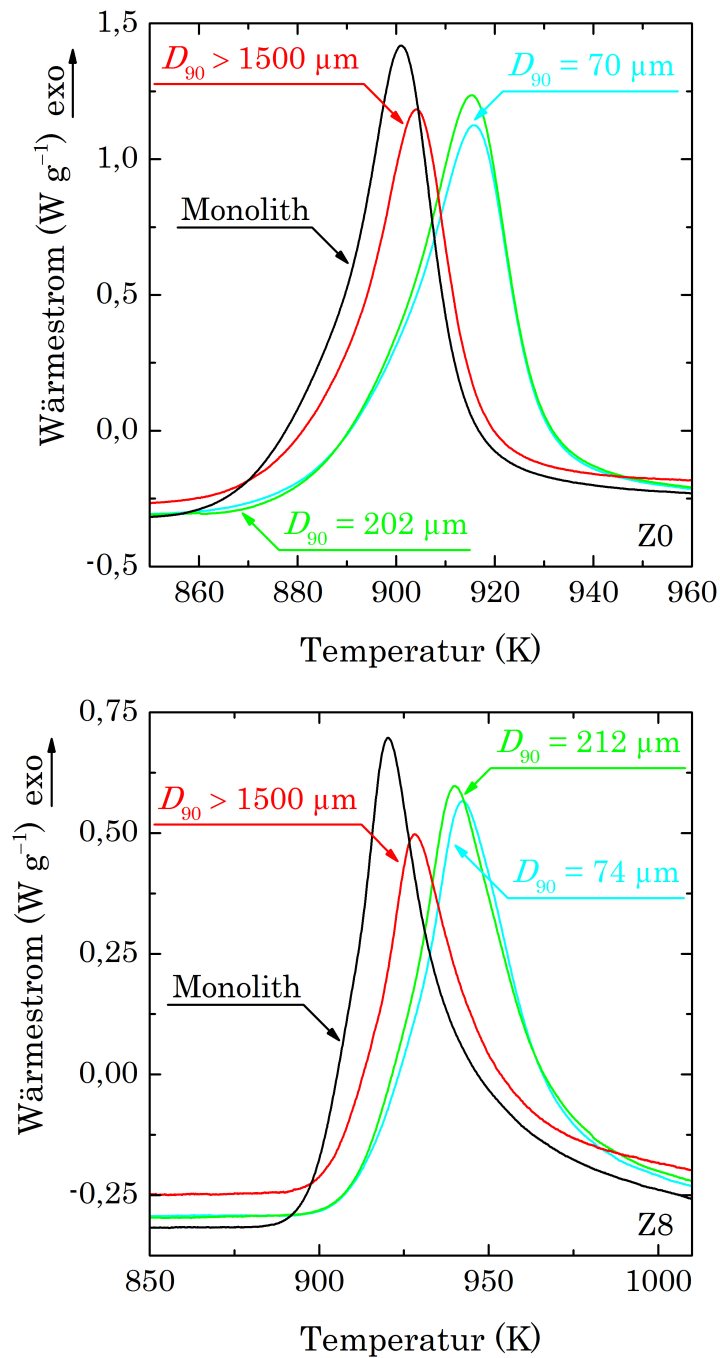
**Abbildung C.4:**

$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Kristallisationspeaks während der Upscans mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  des Granulats ( $D_{90} > 1500 \mu\text{m}$ ) und einer monolithischen Probe von ZOP0 (oben) und Z8P0 (unten). Die Lage der Kurven zeigt eine deutliche Oberflächenkristallisation, da der Kristallisationspeak des Granulats früher detektiert werden kann als bei der monolithischen Probe.

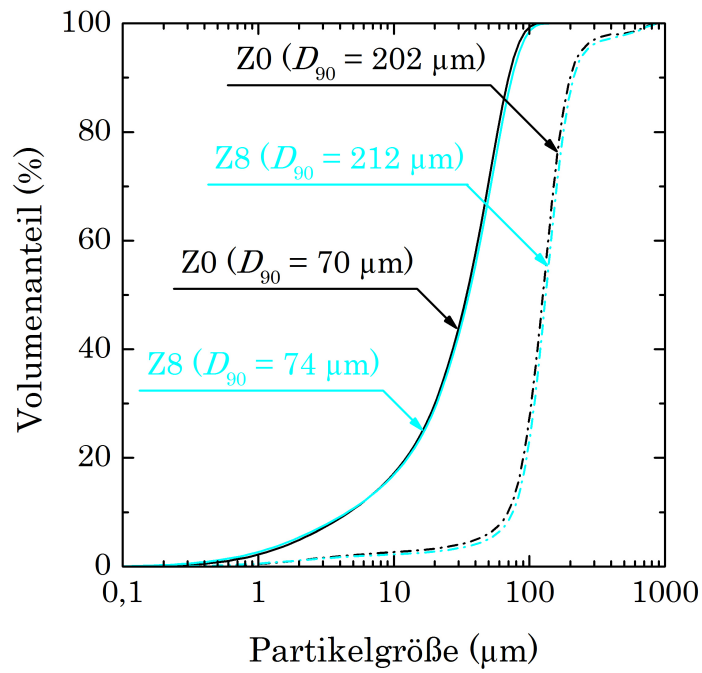


**Abbildung C.5:**

$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Kristallisationspeaks während der Upscans mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  an drei Proben in Form von Granulaten für Z0 (oben) und Z8 (unten). Die Lage der Kurven zeigt eine gute Reproduzierbarkeit der Messungen an den Granulaten für diese Gläser.

**Abbildung C.6:**

$\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Kristallisationspeaks während der Upscans mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  der Pulver mit  $D_{90} = 70$  bis  $212 \mu\text{m}$  (Korngrößenverteilungen in Abbildung C.7), der Granulate ( $D_{90} > 1500 \mu\text{m}$ ) und der monolithischen Proben von Z0 (oben) und Z8 (unten). Die Lage der Kurven zeigt eine deutliche Volumenkrystallisation, da die Kristallisationspeaks der monolithischen Proben früher detektiert werden als bei den Pulverproben.

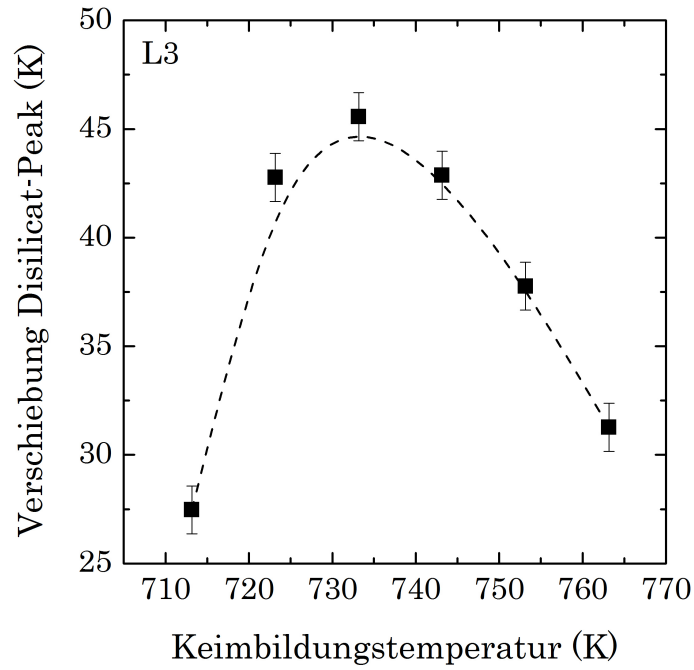


**Abbildung C.7:**

Korngrößenverteilungen der zwei in Abbildung C.6 untersuchten Pulver jeweils von Z0 und Z8.

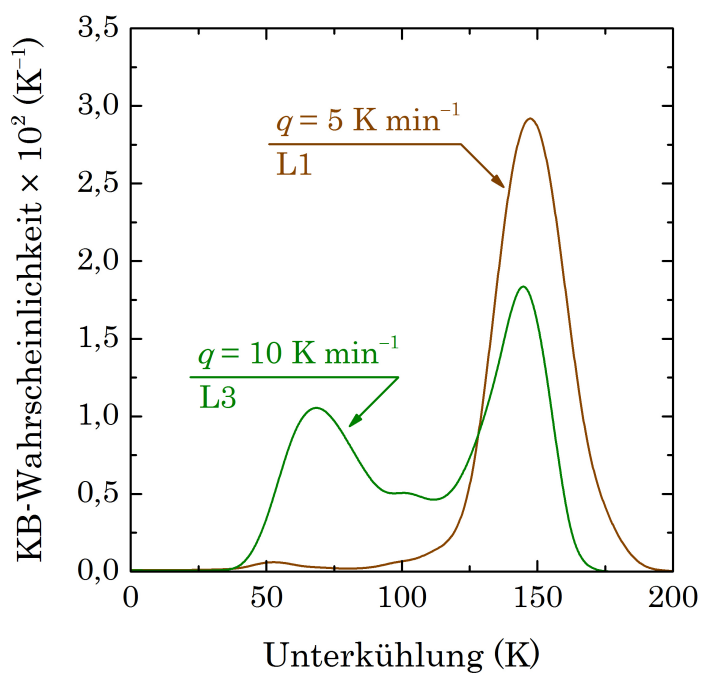


## D. Lithiumdisilicat



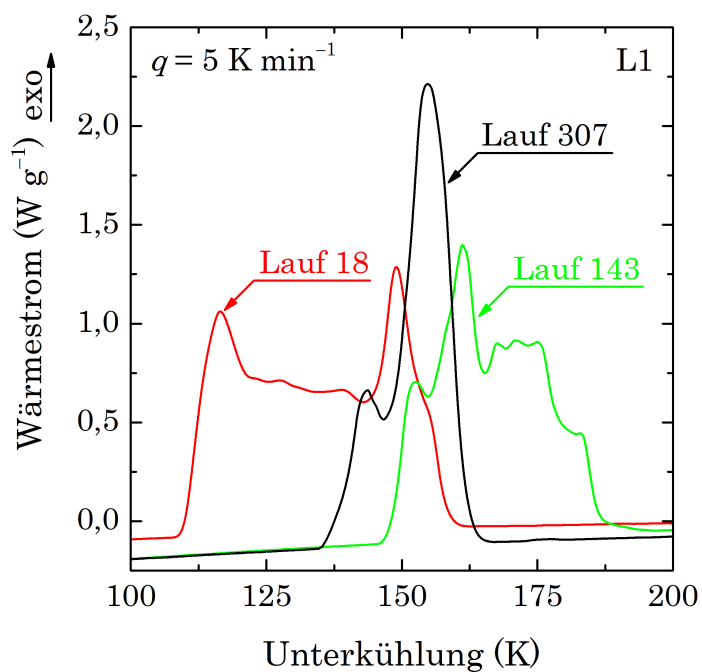
**Abbildung D.1:**

Verschiebung des  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristallisationspeaks von L3 als  $T_{P0} - T_P$ . Dies führt zu einer Kurve mit einem  $T_{\max} = 733 \text{ K}$  und ist der Keimbildungsratenkurve ähnlich. Die Fehlerbalken entsprechen den 0,95-Konfidenzintervallen.



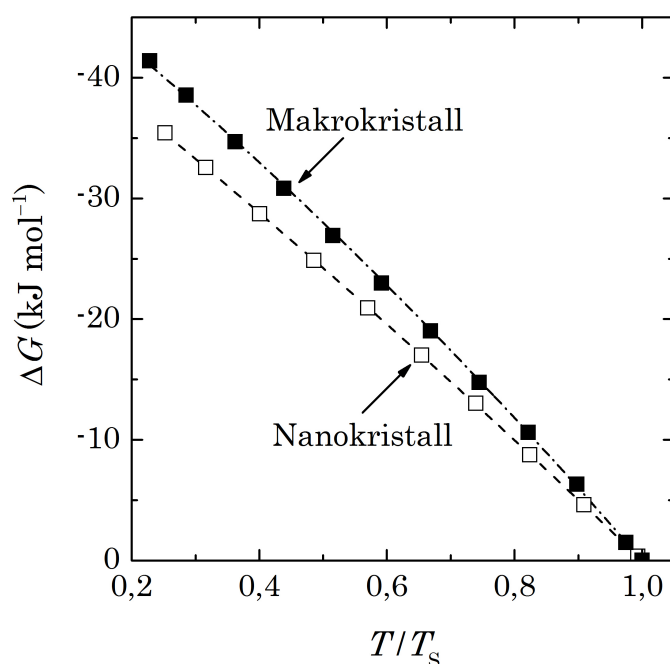
**Abbildung D.2:**

Keimbildungswahrscheinlichkeit von L1 und L3 in Abhängigkeit von der Unterkühlung für jeweils  $q = 5$  und  $10 \text{ K min}^{-1}$  (Daten von L1 aus [209]).

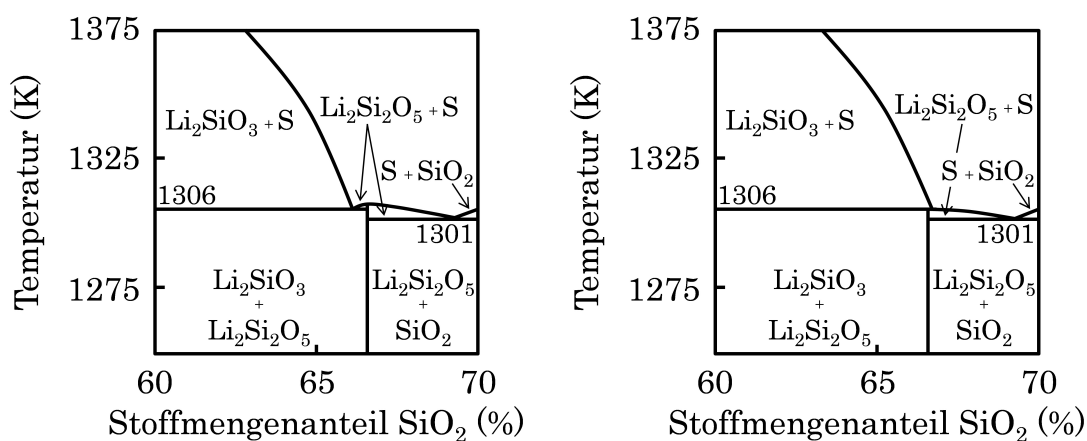


**Abbildung D.3:**

Kristallisationspeaks der Läufe 18, 143 und 307 aus dem isochronen statistischen Experiment von L1 mit  $q = 5 \text{ K min}^{-1}$ .

**Abbildung D.4:**

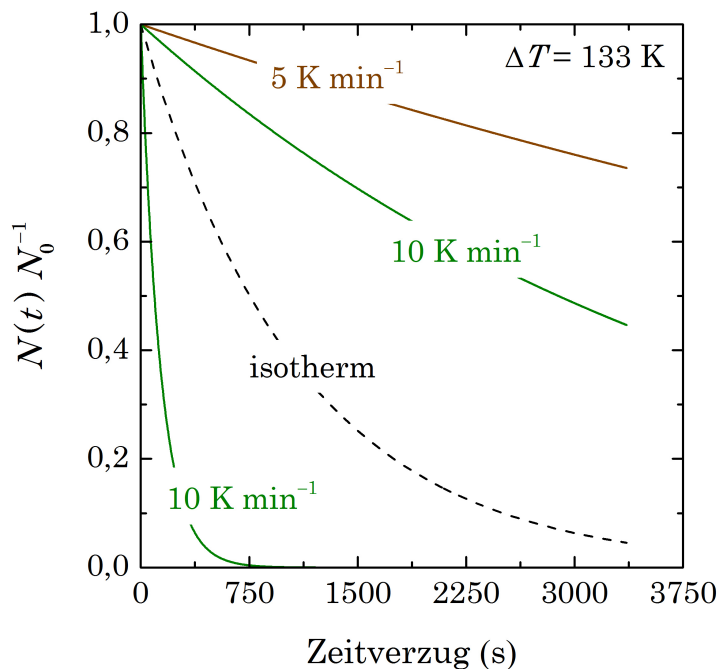
Anpassung der thermodynamischen Triebkraft nach Gleichung (6) für den stabilen Makrokristall [141] und den metastabilen Nanokristall (siehe auch Abbildung 6.9).

**Abbildung D.5:**

Schematische Darstellung eines Ausschnitts des Phasendiagramms  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  mit Lithiumdisilicat als kongruent (links) und inkongruent (rechts) schmelzende stöchiometrische Verbindung nach [62, 210, 248–250].

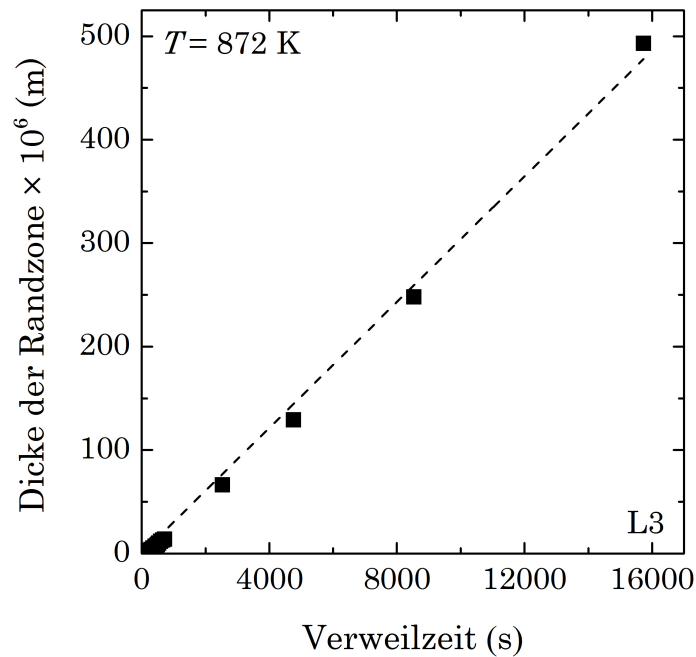
Da bei Betrachtung des vollständigen Phasendiagramms  $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2$  [162, 212] keine Aussage über die Art des Schmelzens der stöchiometrischen Verbindung  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  möglich ist, wird im Folgenden die vergrößerte Darstellung im Bereich dieser Verbindung betrachtet. Die schematische Abbildung D.5 zeigt als Ausschnitt des Pha-

sendiagramms die zwei prinzipiellen Möglichkeiten des Schmelzens von Verbindungen, wobei  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  auf der linken Seite als eine kongruent und auf der rechten Seite als eine inkongruent schmelzende Verbindung dargestellt ist [240]. Kracek [210] hat festgestellt, dass ein Kristall der Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  bei  $T = 1306\text{ K}$  mit einem Kristall der Zusammensetzung  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$  und Schmelze im Gleichgewicht steht und bereits  $1\text{ K}$  darüber vollständig aufgeschmolzen ist. Aus den folgenden Überlegungen ergibt sich Abbildung D.5. Zum einen muss der theoretische kongruente Schmelzpunkt von  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  nahezu identisch zur Temperatur des inkongruenten Schmelzens sein, d. h.  $T_s = 1307\text{ K}$  [62, 248]. Dies würde bedeuten, dass die Bildung eines  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristalls unabhängig von der Kühlung einer Schmelze eben dieser Zusammensetzung ist. Zum anderen ergibt sich jedoch bei genauerer Betrachtung der Lage der Liquiduslinie in unmittelbarer Nähe der Verbindung die rechte Darstellung [210, 249, 250]. Das inkongruente Schmelzen von  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  hat zur Folge, dass sich bei genügend langsamer Abkühlung einer Schmelze mit der gleichen Zusammensetzung zunächst ein Primärkristall mit der Zusammensetzung eines  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Kristalls bildet und somit von der Zusammensetzung des  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ -Kristalls als Phase bei Raumtemperatur abweicht. Dies ist ein Indiz für die heterogene Keimbildung von  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  aus der Schmelze.



**Abbildung D.6:**

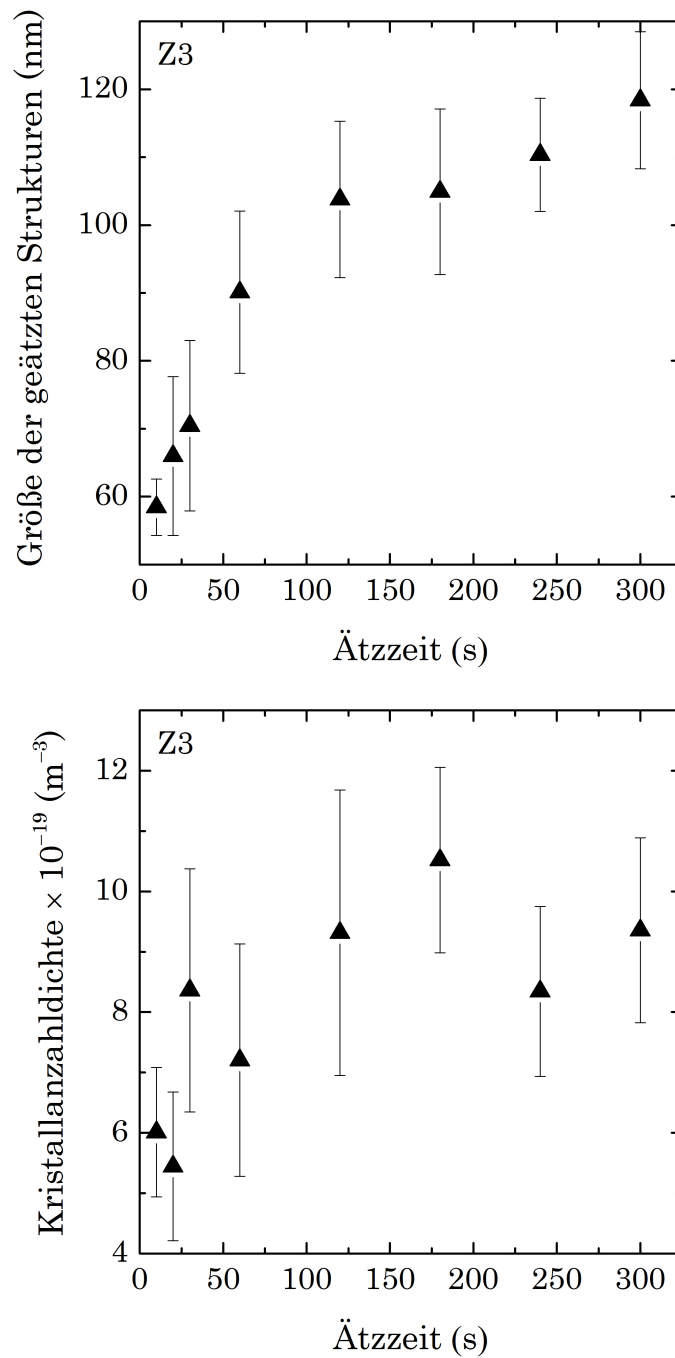
$N(t)/N_0$  in Abhängigkeit von der Zeit bei  $\Delta T = 133\text{ K}$  für L1 (braune Linie), L2 (schwarze gestrichelte Linie) und L3 (olivfarbene Linie). Für die isochronen Messungen wurde  $N(t)/N_0$  aus  $N(\Delta T)/N_0$  berechnet.

**Abbildung D.7:**

Dicke der kristallinen Randzone von L3 in Abhängigkeit von der Verweilzeit der Proben im Ofen bei  $T = 872$  K. Die gestrichelte Kurve stellt die beste lineare Anpassung dar.

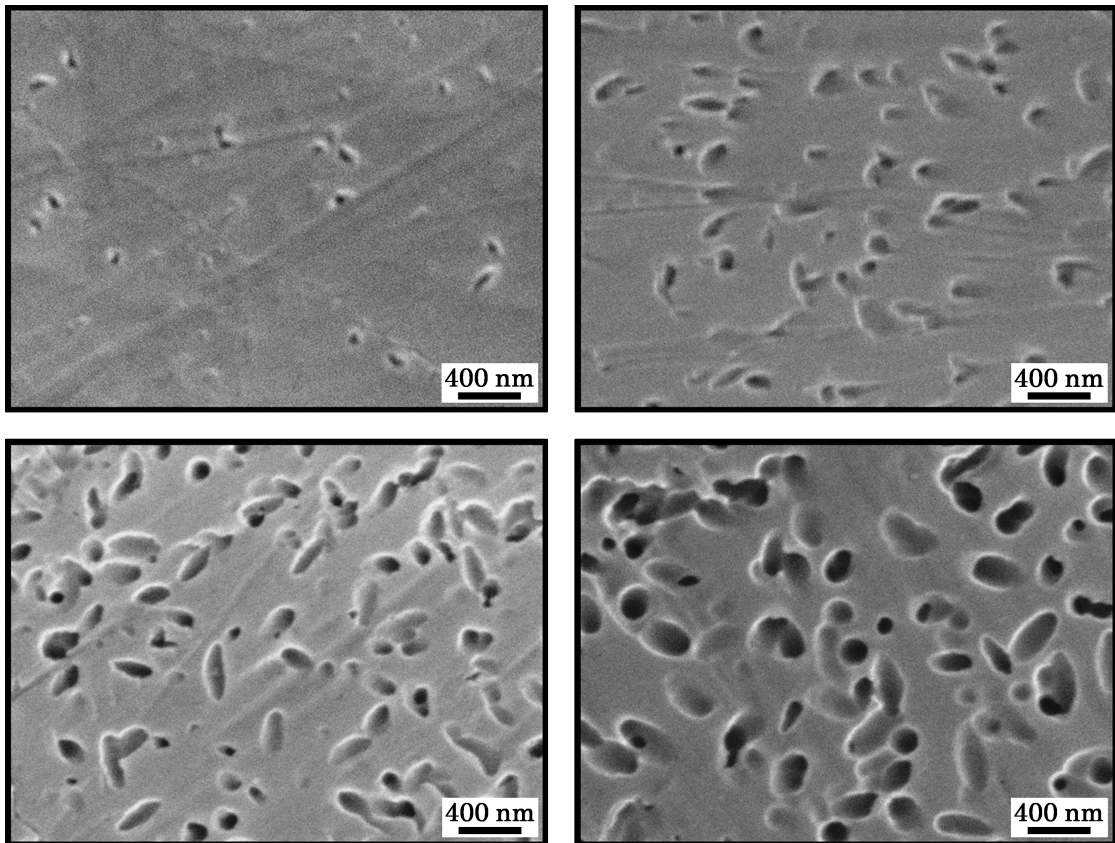
## E. Untersuchung zu den Ätzbedingungen am Beispiel von Z3

Um den Einfluss der Ätzbedingungen zu untersuchen, wurde am Beispiel von Z3 (813 K, 5 min + 863 K, 10 min) die Ätzzeit bei gleicher Konzentration der HF-Säure (Massenanteil = 0,1 %) variiert. So zeigt Abbildung E.1, oben eine deutliche Steigerung der Größe der geätzten Strukturen mit zunehmender Ätzzeit. Wäre die Ätzrate innerhalb der geätzten Volumina konstant, würde die Ätzzeit keine Auswirkungen auf die Kristallanzahldichte haben. Abbildung E.1, unten zeigt jedoch das Gegenteil. Mit zunehmender Ätzzeit steigt die Kristallanzahldichte bis  $N_v$  bei  $t \approx 100$  s innerhalb der Fehler einen konstanten Wert annimmt. Dies ist ein Hinweis auf einen Konzentrationsgradienten innerhalb der geätzten Volumina.



**Abbildung E.1:**

Einfluss der Ätzzeit am Beispiel von Z3 (Temperatur: 813 K, 5 min + 863 K, 10 min; Massenanteil HF von 0,1 %) auf oben: Größe der geätzten Strukturen nach Gleichung (22) und unten: Kristallanzahldichte. Die Fehlerbalken entsprechen den 0,95-Konfidenzintervallen. Die Daten wurden [221] entnommen.

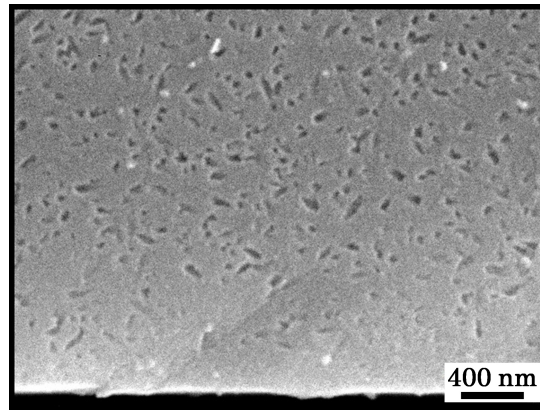


**Abbildung E.2:**

Einfluss der Säurekonzentration auf das Gefüge am Beispiel von Z3 (Temperung: 813 K, 5 min + 863 K, 10 min; Ätzzeit = 10 s); Massenanteil HF: 0,1 % (oben links), 1 % (oben rechts), 1,5 % (unten links) und 3 % (unten rechts). Die Proben wurden vor dem Ätzen geschliffen und poliert und nach dem Ätzen mit Au bedampft.

Die Variation der Säurekonzentration bei gleicher Ätzzeit zeigt einen ähnlichen Effekt (Abbildung E.2). Wenn die Kristallanzahldichten jedoch unter gleichen Ätzbedingungen bestimmt werden, werden diese um den gleichen Faktor verfälscht. Da  $I$  aus der Steigung der  $N_v$ - $t$ -Kurve berechnet wird, kann dieser Fehler vernachlässigt werden.

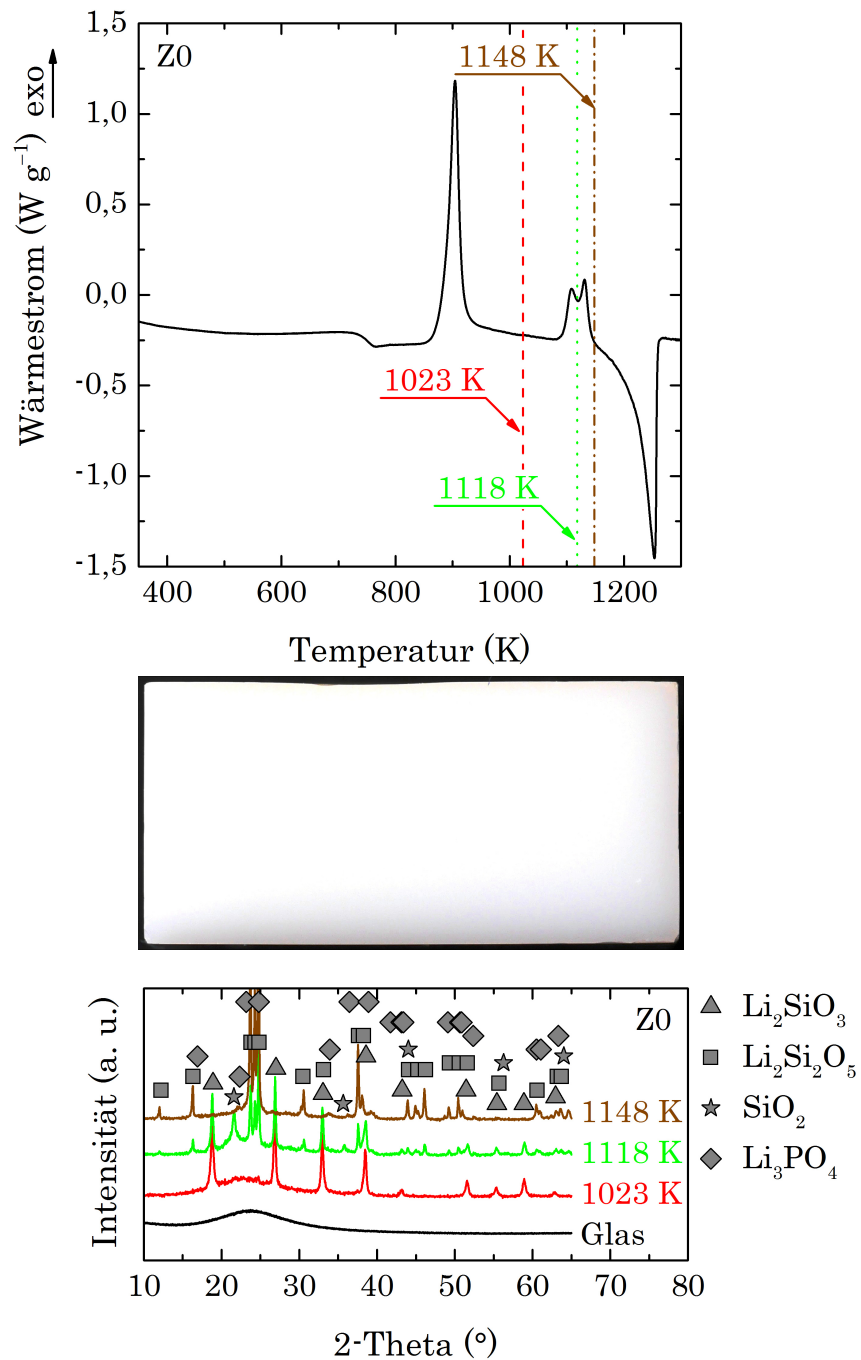
## F. $\text{ZrO}_2$ -haltige Glaskeramiken



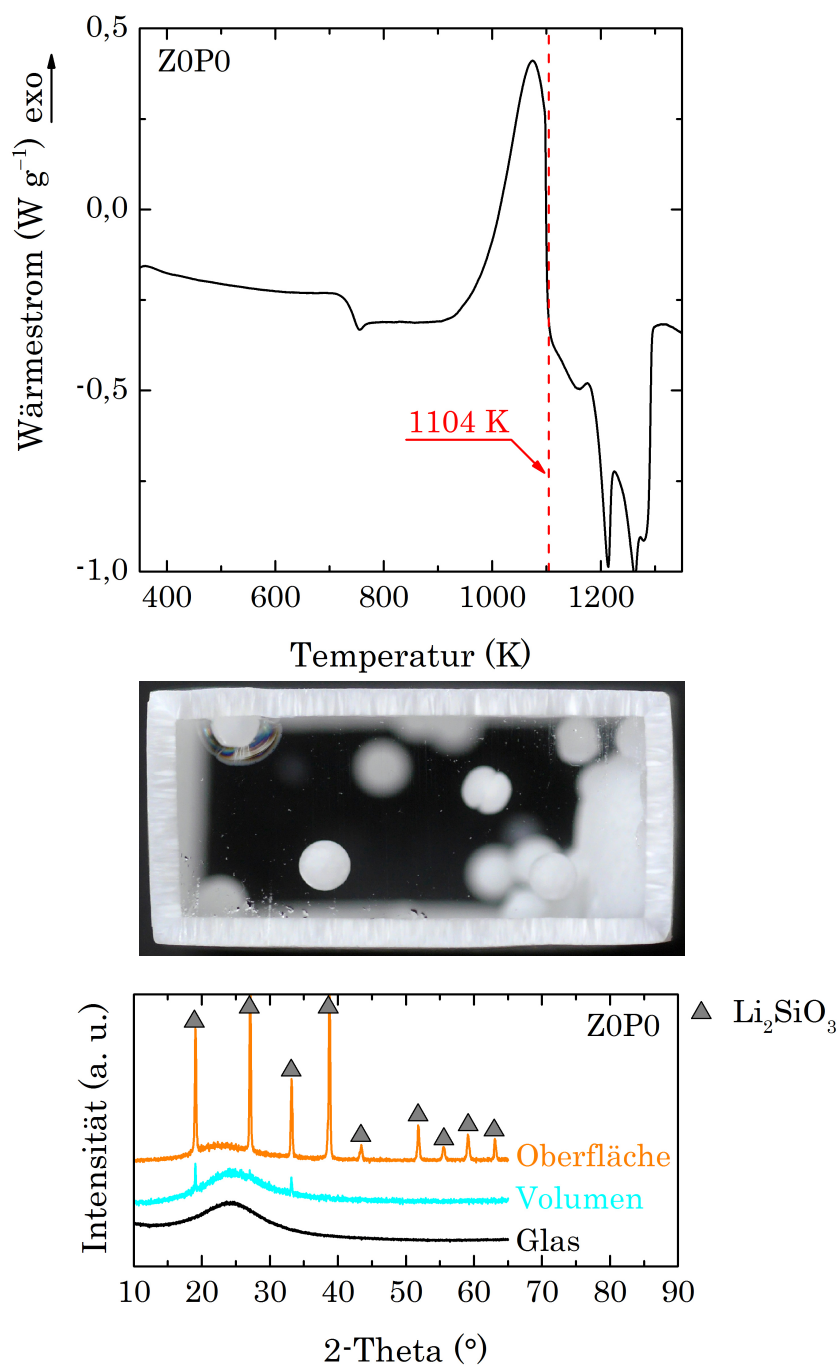
**Abbildung F.1:**

REM-Aufnahme von Z8 nach den Temperstufen 852 K, 5 min + 923 K, 5 min. Es sei erwähnt, dass die Probe für jede der beiden Stufen in den vorgeheizten Ofen verbracht wurde. Bearbeitung: geschliffen, poliert, mittels HF (Massenanteil = 0,5 %) für  $t = 8$  s geätzt und mit Au bedampft.



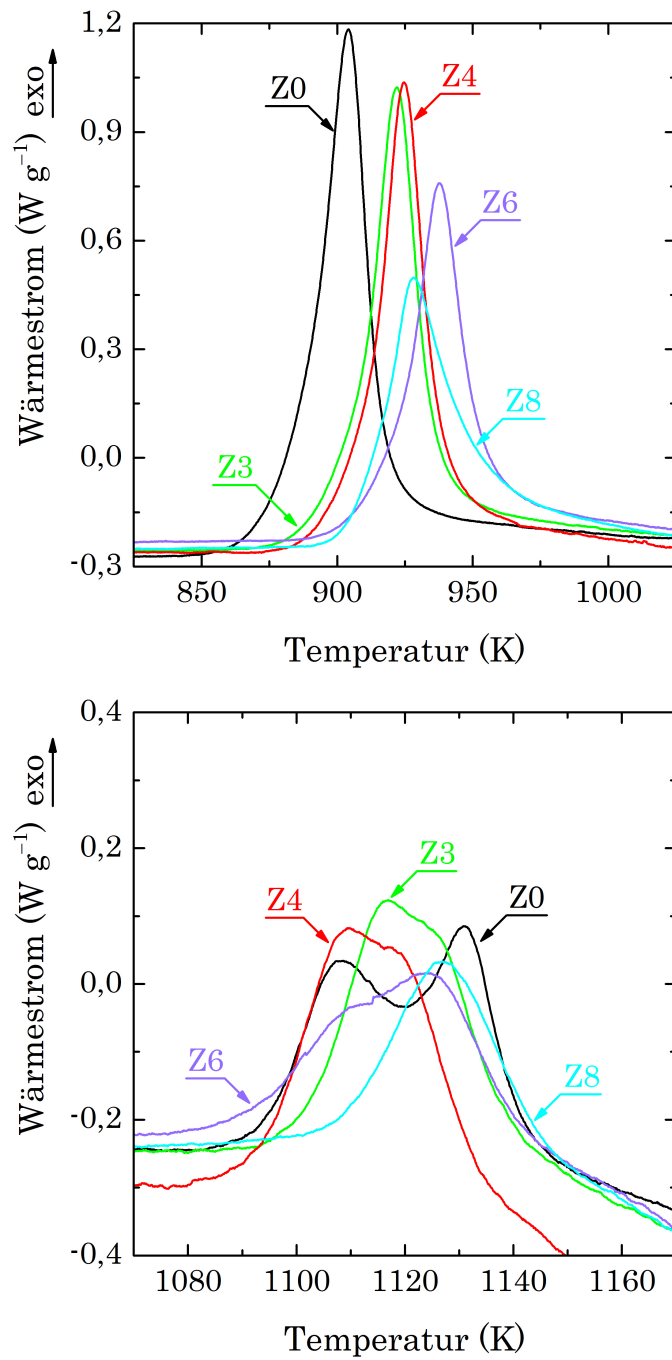
**Abbildung F.2:**

Bestimmung der kristallinen Phasen von Z0 mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  bis  $T = 1023, 1118$  und  $1148 \text{ K}$ ; oben: DSC-Signal, Mitte: optischer Eindruck der Probe (etwa 14 mm breit) nach der Temperung bis  $T = 1023 \text{ K}$  und unten: Diffraktogramme des Ausgangsglases und des Volumens nach den verschiedenen Temperungen. Es sei darauf hingewiesen, dass in diesem Glas zusätzlich zu den Kristallisationspeaks von Li<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> und Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub> ein dritter deutlicher Peak im DSC-Signal zu sehen ist, der dem Cristobalit zugeordnet werden kann.

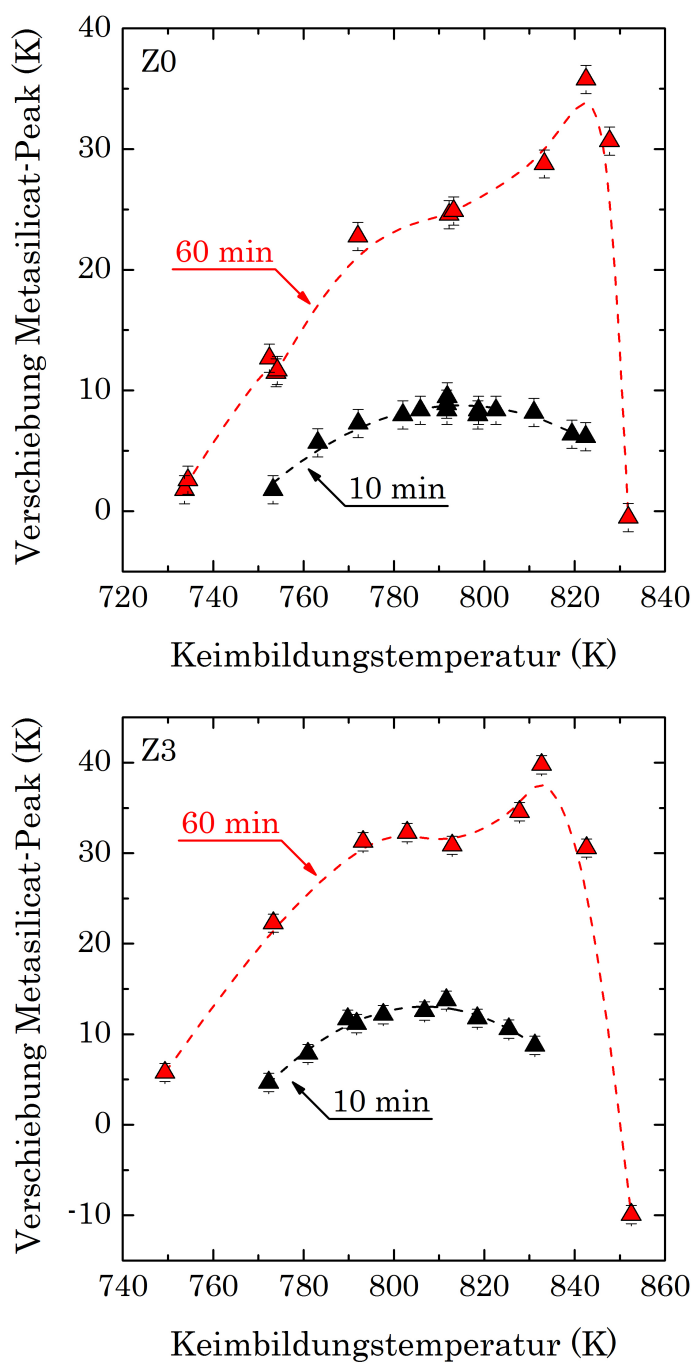


**Abbildung F.3:**

Bestimmung der kristallinen Phasen von Z0P0 mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$  bis  $T = 1104 \text{ K}$ ; oben: DSC-Signal, Mitte: optischer Eindruck der Probe (etwa 14 mm breit) nach der Temperung und unten: Diffraktogramme des Ausgangsglases, der Oberfläche und des Volumens.

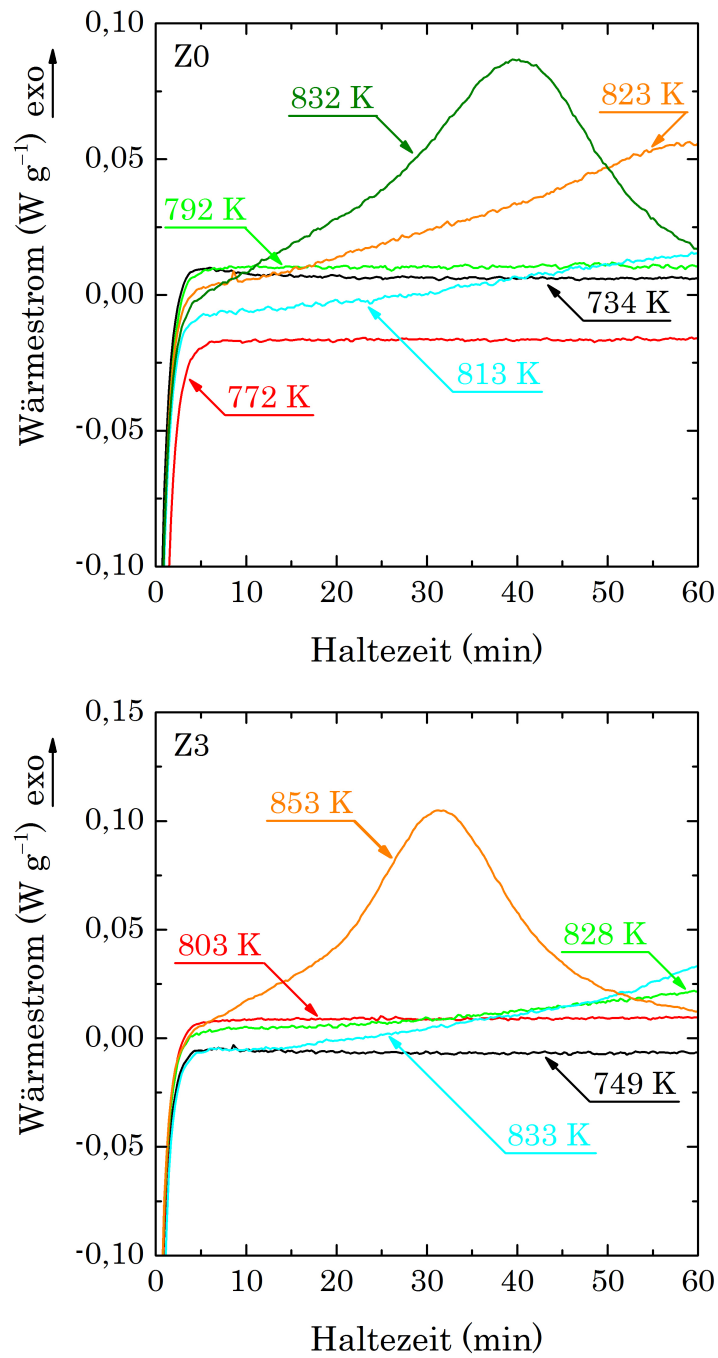
**Abbildung F.4:**

Kristallisationspeaks der mehrkomponentigen Gläser (ZrO<sub>2</sub>-haltig) während der Upscans mit  $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$ ; oben: Metasilicat-Peak und unten: Disilicat-Peak.

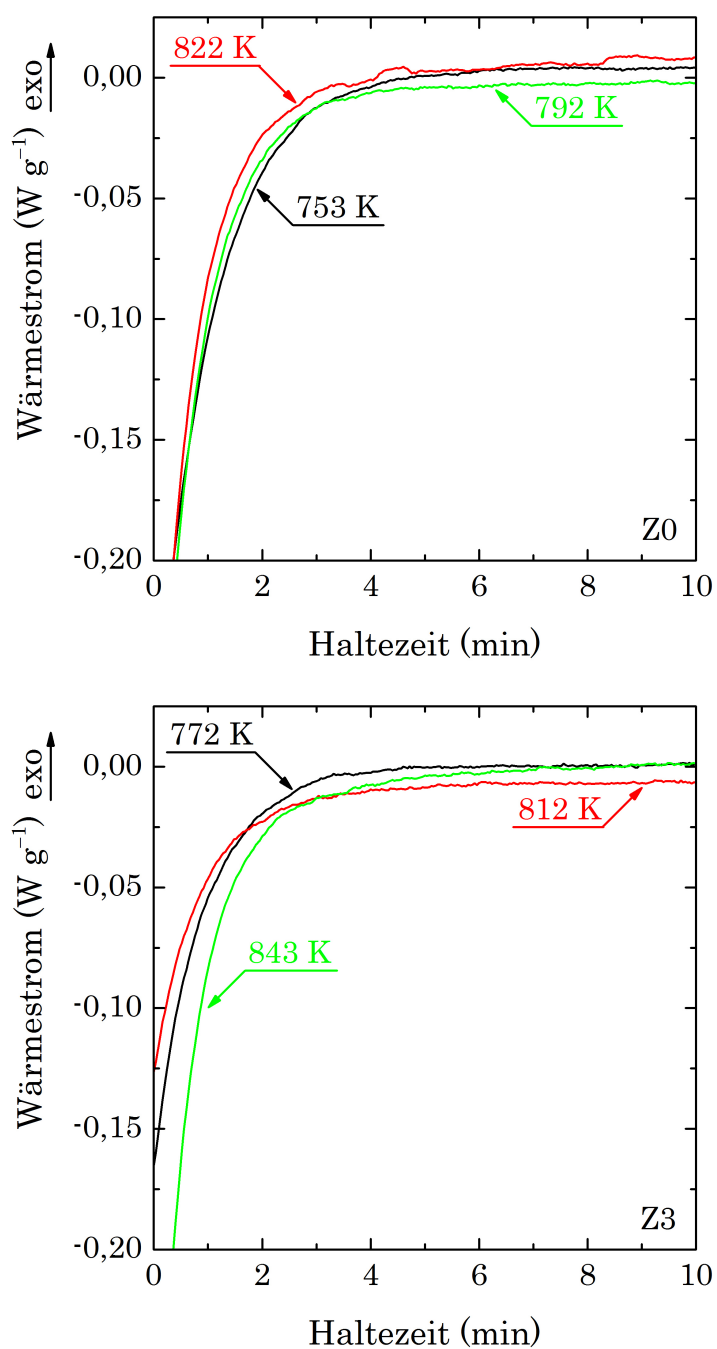


**Abbildung F.5:**

Verschiebung des  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Kristallisationspeaks als  $T_{P0} - T_{P1}$  in Abhängigkeit von der Keimbildungstemperatur für Haltezeiten von  $t = 10$  und  $60$  min auf der Keimbildungsstufe von Z0 (oben) und Z3 (unten). Die Fehlerbalken entsprechen den 0,95-Konfidenzintervallen.

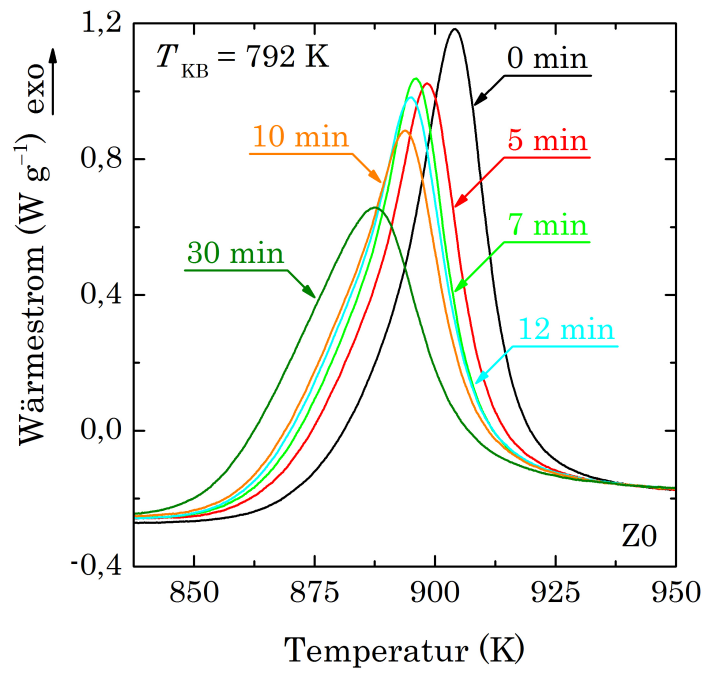
**Abbildung F.6:**

Isotherme DSC-Signale während der Haltestufe in der Marotta-Methode [125, 126] mit einer Haltezeit von  $t = 60$  min für Z0 (oben) und Z3 (unten). Während dieser Wärmebehandlung kristallisieren die Gläser bereits bei Temperaturen von  $T \approx T_{\max}$ . D. h. die gewählte Haltezeit muss kürzer sein, um die Marotta-Methode anwenden zu können.



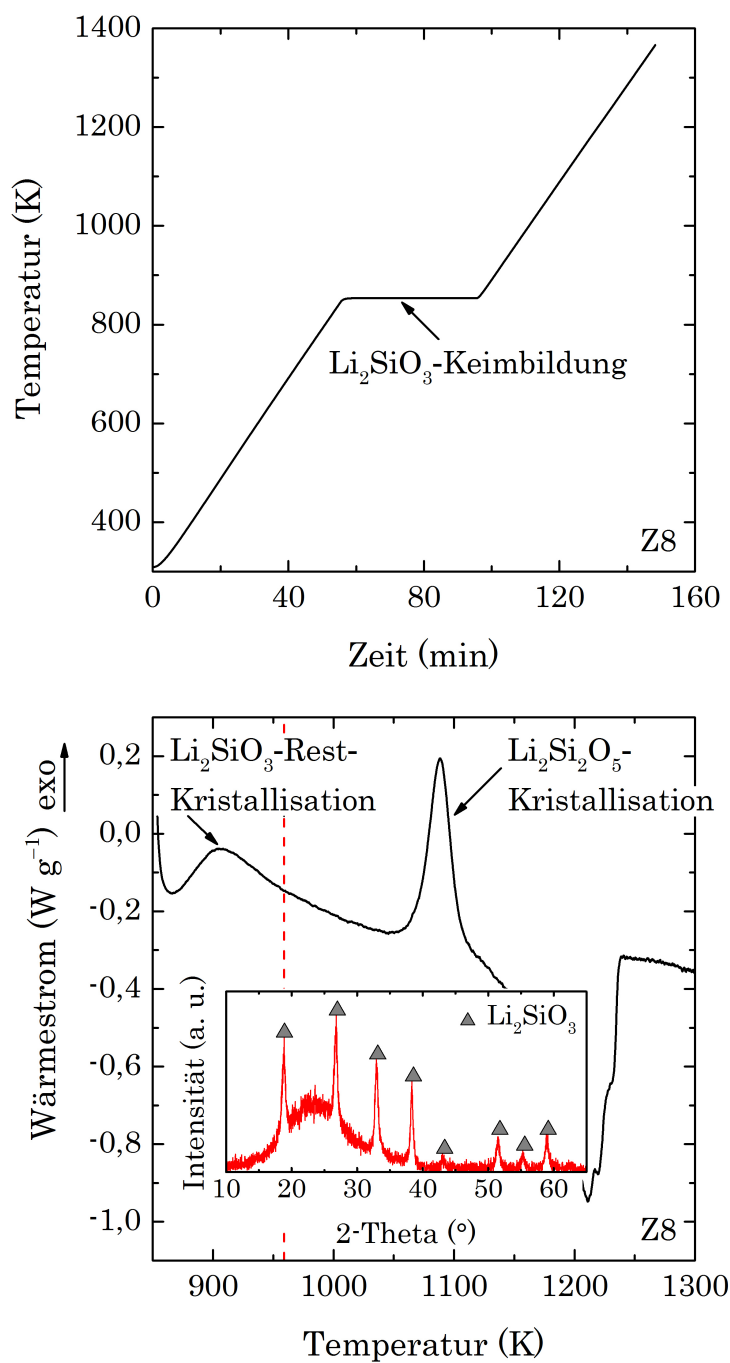
**Abbildung F.7:**

Isotherme DSC-Signale während der Haltestufe in der Marotta-Methode [125, 126] mit einer Haltezeit von  $t = 10$  min für Z0 (oben) und Z3 (unten). Während dieser Wärmebehandlung kristallisieren die Gläser nicht. D. h. die gewählte Haltezeit ist geeignet, um die Marotta-Methode anwenden zu können.



**Abbildung F.8:**

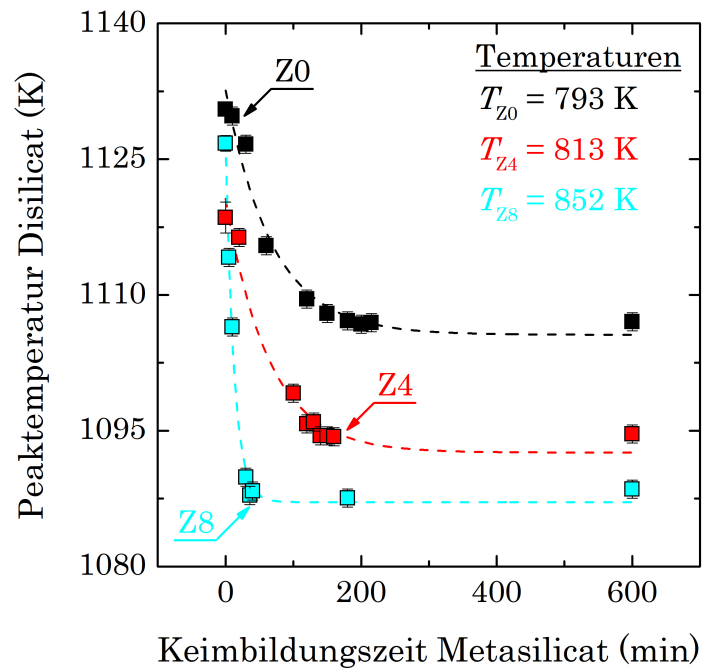
DSC-Signale ( $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$ ) der  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Kristallisationspeaks als Resultat der unterschiedlichen Haltezeiten bei  $T_{\text{KB}}$ .



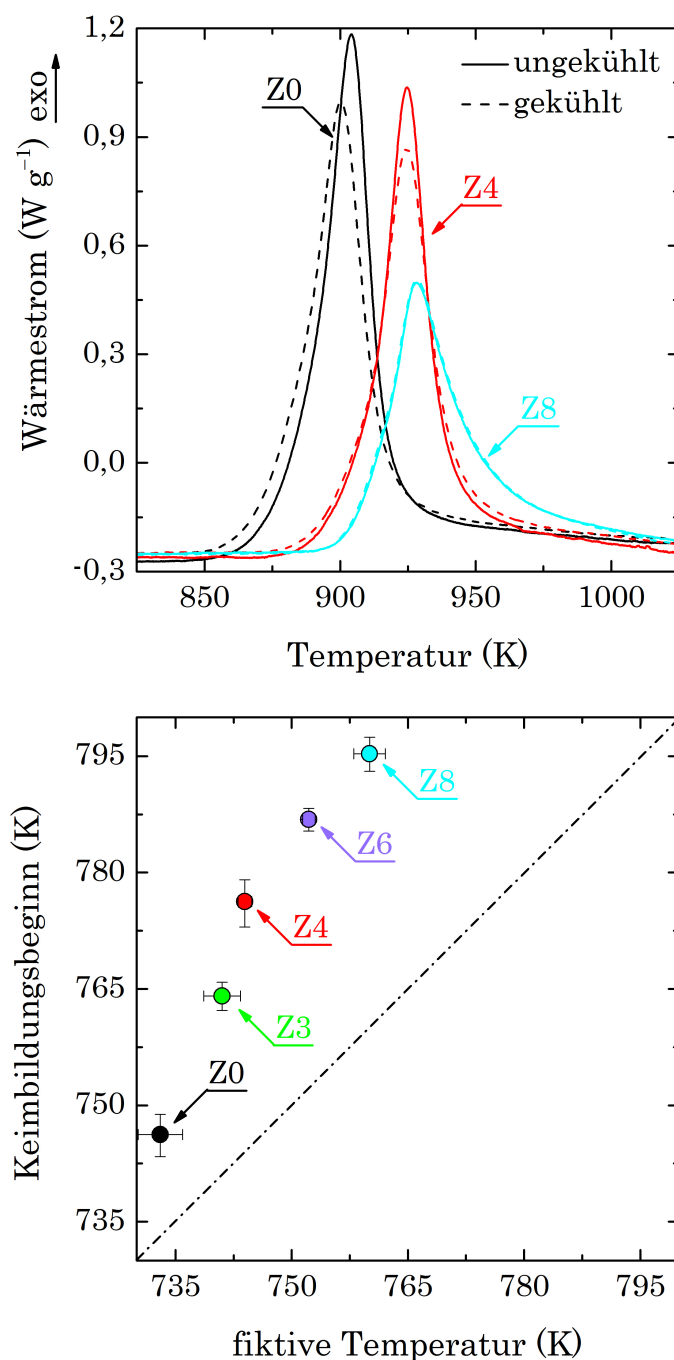
**Abbildung F.9:**

Kristallisation des Rest-Metasilicates nach der Keimbildungsstufe am Beispiel von Z8; oben: Temperaturprogramm und unten: DSC-Signal beim isochronen Aufheizen ( $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$ ) nach der Keimbildungsstufe. Die rote gestrichelte Linie zeigt die Temperatur bis zu der eine Probe nach der Keimbildung geheizt wurde. Das Ergebnis der XRD-Analyse dieser Probe befindet sich im inneren Diagramm.



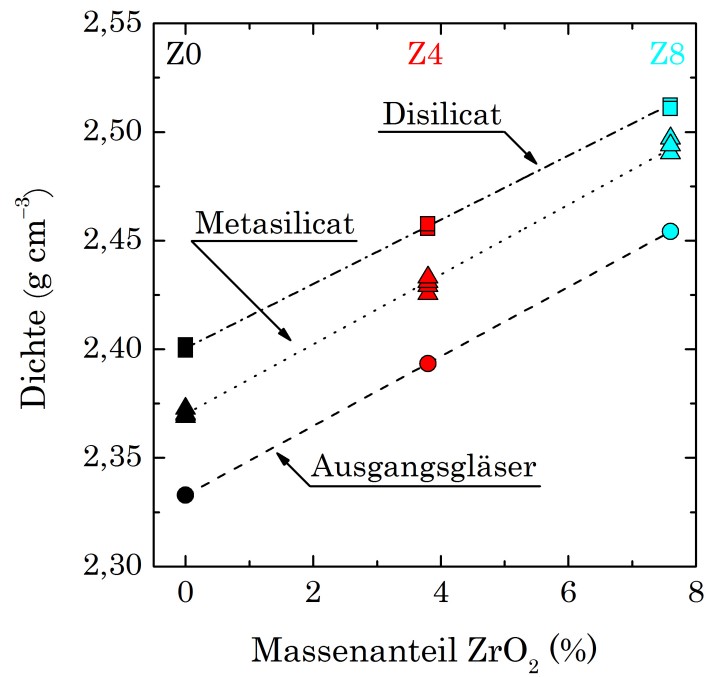
**Abbildung F.10:**

Peaktemperatur der Disilicat-Kristallisation in Abhängigkeit von der Metasilicat-Keimbildungszeit. Je länger die Keimbildungszeit auf der Metasilicat-Stufe ist, desto mehr verschiebt sich die Peaktemperatur des Disilicates zu kleineren Temperaturen bis eine Sättigung erreicht ist.



**Abbildung F.11:**

Kühlbarkeit der Gläser; oben: Metasilicat-Kristallisationspeaks während der Upscans ( $h' = 10 \text{ K min}^{-1}$ ) der ungekühlten Gläser (durchgezogene Linie) und der bei  $T_f$  für  $t = 60 \text{ min}$  gekühlten Gläser (gestrichelte Linie) und unten: Keimbildungsbeginn aus der Marotta-Auftragung (Abbildung 5.12, oben) in Abhängigkeit von  $T_f$ . Ausgenommen Z0, das im DSC-Signal bereits einen Verschiebung von  $T_{P1}$  nach der Kühlung zeigt, lassen sich die mehrkomponentigen Gläser ( $\text{ZrO}_2$ -haltig) ohne Keimbildung kühlen.

**Abbildung F.12:**

Dichte nach Archimedes in Abhängigkeit vom  $\text{ZrO}_2$ -Gehalt für die Ausgangsgläser (Kreise) und die getemperten Proben, die entweder ein Meta- (Dreiecke) oder ein Disilicat-Gefüge (Quadrate) aufweisen. Die durchbrochenen Linien dienen als visuelle Führung.